Auswertung und Automatisierung kolorimetrischer Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ULRICH BETHGE

aus Kiel

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Auswertung und Automatisierung kolorimetrischer Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ULRICH BETHGE

aus Kiel

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 05.02.1979
Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.1979

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Ebel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Stork

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Siegfried Ebel.

Für alle Hilfe und jegliche Unterstützung bedanke ich mich sehr herzlich.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis sei gedankt für die stets fruchtbare Diskussion und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Die visuelle Bestimmung der Farbänderung von Indikatoren ist eine weitverbreitete Methode, den Endpunkt volumetrischer Titrationen zu bestimmen. Das subjektive Empfinden der Farbänderung verursacht Titrationsfehler. Die kolorimetrische Endpunktanzeige verringert diesen Fehler.

In der folgenden Arbeit werden mehrere Auswertungsverfahren vorgestellt, die eine einfache und präzise Erkennung des Titrationsendpunktes gestatten. Als Meßgerät dient ein Einstrahlphotometer. Die Meßzelle wird von einer in die Analysenlösung eintauchenden Sonde dargestellt, die mit dem Photometer durch eine Glasfaseroptik verbunden ist.

Die Art des Meßgerätes gestattet es, aufbauend auf kommerziell erhältlichen Bauteilen, ein voll mechanisiertes mit vielen elektrochemischen Bestimmungsverfahren kompatibles Analysensystem zu schaffen. Es wird in der vorliegenden Arbeit zum vollautomatischen, sich selbst steuernden Titrationssystem weiterentwickelt, das on-line oder im off-line-Betrieb arbeiten kann. Dadurch werden kolorimetrische Titrationen zu schnellen, präzisen Analysenverfahren, die ein breites Anwendungsgebiet haben, was durch zahlreiche praktische Beispiele belegt wird.

INHALTSVERZEICHNIS

1	KOLORIMETRISCHE TITRATIONEN		1
	1.1	Überblick	1
	1.2	Physikalisches Prinzip	2
	1.3	Auswertung kolorimetrischer Titrationen	3
	1.4	Praktische Bedeutung kolorimetrisch indizierter Titrationen	7
2	AUFGABENSTELLUNG		9
	2.1	Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	9
	2.2	Analytische Problematik	11
3	AUSGLEICH MIT EXPONENTIALFUNKTIONEN		17
	3.1	Einfache Exponentialfunktionen	19
	3.1.1	Koordinatentransformation	19
	3.1.2	Funktionsansatz	20
	3.1.3	GAUSS-NEWTON-Ausgleichsverfahren	22
	3.1.3.a	Ausgleichsverfahren	22
	3.1.3.b	Vorbesetzung der Parameter	24
	3.1.4	Numerisches Suchverfahren	24
	3.1.5	Ausgleich der nichttransformierten Meßdaten	28
	3.1.6	Beispiele	30
	3.2	Erweiterte Exponentialfunktionen	31
	3.2.1	Funktionsansatz	31
	3.2.2	Hill-Climbing-Verfahren	32
	3.2.2.a	Vorbesetzung	33
	3.2.2.b	Zielfunktion	33

3.2.3 FLETCHER-REEVES-Methode 34
3.2.4 Beispiele 36
3.3 Ergebnisse 37

4 AUSGLEICH MIT RATIONALEN FUNKTIONEN 39

4.1 Ganzrationale Funktionen 39
4.2 Gebrochenrationale Funktionen 42
4.2.1 Echt gebrochenrationale Funktionen 43
4.2.2 Unecht gebrochenrationale Funktionen 43
4.3 Ergebnis 47

5 KEGELSCHNITT ALS MODELLFUNKTION 49

5.1 Funktionsansatz 49
5.2 Endpunkt der Titration 52
5.3 Ergebnis 53

6 FEHLERRECHNUNG ZUR KEGELSCHNITT-APPROXIMATION 55

6.1 Fehler-Modellrechnungen 56
6.2 Ergebnisse der Fehlerrechnung 57
6.3 Konsequenz aus der Fehlerrechnung 66

7 VOLLAUTOMATISCHES RECHNERGESTEUERTES KOLORIMETRISCHES TITRATIONSSYSTEM 69

7.1 Übersicht 69
7.1.1 Definitionen 69
7.1.2 Vorteile automatischer Analysenmethoden 69
7.1.3 Grenzen automatischer Methoden 70

7.2	Datenerfassung und Rechnersteuerung	71
7.2.1	Anforderungen an ein automatisch arbeitendes kolorimetrisches Titrationssystem	71
7.2.2	Anforderungen an die verwendeten Algorithmen	72
7.3	Programmbeschreibung	73

8 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG KOLORIMETRISCHER TITRATIONEN 79

8.1	Allgemeines	79
8.2	Geräte	79
8.2.1	Photometer	79
8.2.2	Registrier- und Dosiergeräte	80
8.3	Reagenzien	82
8.4	Titrationen	83
8.4.1	Acidimetrische Titrationen	83
8.4.1.a	Mandelsäure	83
8.4.1.b	4-Nitrophenol	84
8.4.1.c	Bestimmung der Neutralisationszahl (sauer) in Mineralölen	84
8.4.2	Komplexometrische Titrationen	86
8.4.2.a	Nickel	86
8.4.2.b	Calcium	87
8.4.2.c	Magnesium	88
8.4.2.d	Kupfer	88
8.4.3	Redox - Titrationen	88
8.4.3.a	Ascorbinsäure (iodometrisch)	89
8.4.3.b	Phenothiazine (cerimetrisch)	89
8.5	Automatische rechnergesteuerte Titrationen	90
8.5.1	Titration von Mandelsäure	91
8.5.2	Titration von 4-Nitrophenol	92
8.5.3	Titration von 3-Nitrophenol	94
8.5.4	Titration von Calciumchlorid	95
8.5.5	Titration von Zinksulfat	96
8.6	Ergebnis	97

9 DISKUSSION 99

LITERATURVERZEICHNIS 101

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE 105

1 KOLORIMETRISCHE TITRATIONEN

1.1 Überblick

Die Endpunktbestimmung bei Titrationen mit Hilfe von Indikatoren ist eine Methode, deren Ursprünge bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts zurückreichen [1]. Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Entwicklung von Indikatoren und der Ausarbeitung von Analysenmethoden zur Titration mit Farbindikatoren. Erste Arbeiten zur photometrischen Endpunktbestimmung stammen aus dem Jahr 1918 [2].

Mitte des 20. Jahrhunderts befassen sich etliche Autoren mit den Prinzipien der kolorimetrischen Titration. Die wesentlichen Arbeiten stammen von GODDU und HUME [3 - 5], von MIKA [6] sowie von NICHOLS und KINDT [7].

Später haben HIGUCHI et. al. [8 - 12] mehrere graphische und numerische Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes kolorimetrischer Titrationen beschrieben. Verschiedene Autoren haben für unterschiedliche Probleme Analysenverfahren veröffentlicht, die u. a. in der von HEADRIDGE [13] verfaßten Monographie "Photometric Titrations", sowie bei GYENES [14], SCHWARZENBACH und FLASCHKA [15] und ASHWORTH [16] übersichtlich nach den einzelnen Anwendungsgebieten zusammengestellt sind.

1.2 Physikalisches Prinzip

Bei photometrischen Titrationen unterscheidet man direkte (selbstindizierende) und indirekte (unter Hinzufügung eines Indikators) Titrationen. Während man bei letzteren die Änderung der Transmission des Indikators im Verhältnis zur zugesetzten Maßlösung aufnimmt, registriert man bei direkten Titrationen die Änderung der Transmission der Maßlösung, der Analysenlösung oder eines Reaktionsprodukts.

Die Begriffe "photometrische" und "kolorimetrische" Titrationen werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet. Es scheint sich jedoch folgende Bedeutung der Worte durchzusetzen:

- photometrische T.: Es wird die Farbänderung der zu bestimmenden Substanz im Verlauf der Titration gemessen.
- kolorimetrische T.: Zur Hauptreaktion der Bestimmung kommt eine Hilfsreaktion zur Indikation hinzu. Die Farbänderung des Indikators wird registriert.

Bei photometrischen Titrationen wird die der Reagenz-Zugabe entsprechende Absorptionsänderung eines die Titrationszelle durchstrahlenden, monochromatischen Lichts mit einem geeigneten Gerät gemessen und in irgendeiner Weise registriert.

Das grundlegende Gesetz der Photometrie ist das BOUGUER-LAMBERT-BEERsche-Gesetz [17]. Die Absorption A bestimmt sich zu

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d . \qquad (1.1)$$

Die meisten Meßgeräte registrieren die Transmission, die als Verhältnis von dem aus einem absorbierenden Medium austretendem Licht zum eingestrahlten definiert ist

$$T = \frac{I}{I_0} . \qquad (1.2)$$

Sie sind so ausgelegt, daß Linearität zwischen der Transmission und dem Ausgangssignal des Meßgeräts besteht. Transmission T und Absorption A sind über die Beziehung

$$A = -\log T \quad \text{bzw.} \quad T = 10^{-A} \tag{1.3}$$

verknüpft.

1.3 Auswertung kolorimetrischer Titrationen

Die Form der kolorimetrischen Titrationskurve hängt von Art und Konzentration der Maßlösung, vom Absorptionsvermögen der Analysensubstanz bzw. des verwendeten Indikators, von der Dissoziationskonstante der farbigen Verbindung, vom Lösungsmittel sowie von der Analysenmatrix ab. Außerdem haben Meß- und Registriergerät sowie die Art der Messung (Absorption oder Transmission) Einfluß auf die Kurvengestalt.

SCHWARZENBACH und FLASCHKA [15] reduzieren die verschiedenen Formen auf nur zwei Grundtypen:

1. die "Stufenindikation":
   Titrationen, die auch visuell durchgeführt werden können, bei denen am Endpunkt eine abrupte Änderung der Absorption auftritt. Die Titrationskurve verläuft praktisch horizontal, steigt oder fällt im Endpunkt nahezu senkrecht und verläuft nachher wieder horizontal, was zu der o. a. Bezeichnung geführt hat [18]. Die "Stufenindikation" stellt den Idealfall einer visuell indizierten kolorimetrischen Titration dar (Abb. 1.1 a).

2. die "Neigungsindikation" ("slope-indication"):
   Bei dieser Gruppe wird der Endpunkt durch eine Änderung der Steigung der Titrationskurve angezeigt. Die Titrationskurven bestehen im Idealfall aus zwei gegeneinander geneigten Geraden, deren Schnittpunkt den

Endpunkt anzeigt [18]. Sie ist der Idealfall einer photometrischen Titrationskurve (Abb. 1.1 b).

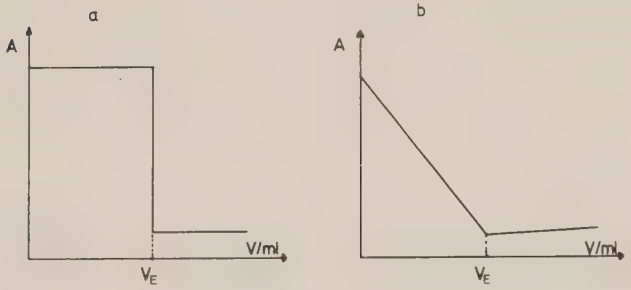


Abb. 1.1:
Idealisierte Darstellung photometrischer Titrationskurven.
a. Stufenindikation; b. Neigungsindikation

Ein Beispiel für eine "slope-indication" stellen Neutralisationsanalysen dar, bei denen der pK-Wert der zu bestimmenden Substanz identisch ist mit dem pK-Wert des verwendeten Indikators. Hier erhält man beim Auftragen von Absorption gegen Volumen Maßlösung aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden den Endpunkt der Titration (Abb. 1.2a).

Wählt man bei einer Neutralisationsanalyse den pK-Wert des Indikators um 3 bis 4 Einheiten größer als den pK-Wert der Analyse, so erhält man annähernd stufenförmige Titrationskurven (Abb. 1.2c). Die normale Form einer kolorimetrischen Titrationskurve liegt zumeist irgendwo zwischen diesen beiden Extremen (Abb. 1.2b).

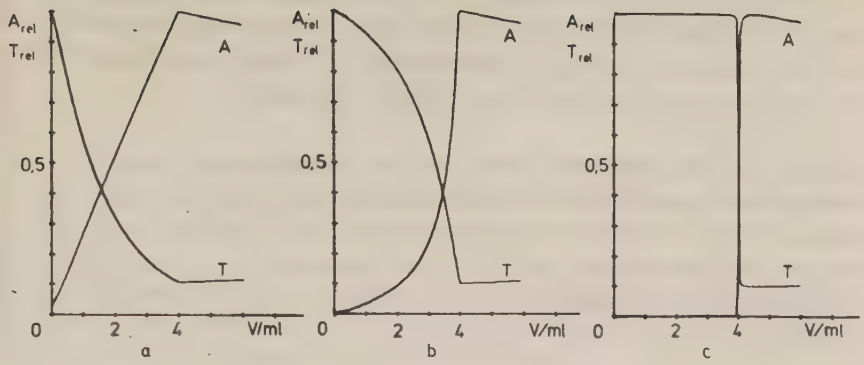


Abb. 1.2:

Einfluß des Indikators auf die Form kolorimetrischer Titrationskurven. Es sind jeweils sowohl die Absorptions- als auch die Transmissionskurve aufgetragen. A_{max} ist normiert auf 1. Die Transmissionskurven sind aus den entsprechenden Absorptionswerten berechnet.

pK-Wert der Analyse : 5

a) $pK_{InH} = 5$ b) $pK_{InH} = 6$ c) $pK_{InH} = 9$

der horizontale Ast verläuft bei Kurve c) vor dem Endpunkt auf der Volumenachse.

Nach HIGUCHI et. al. [10] ist Linearität, außer in unmittelbarer Nähe des Endpunktes nicht vorhanden; aber auch diese Aussage stellt eine unzulässige Vereinfachung dar. Bei Neutralisationsanalysen linearisiert er die Titrationskurven, indem er $\left[\frac{InH}{In}\right]$ gegen den Titrationsgrad aufträgt.

$\frac{InH}{In}$ erhält er nach Gl. (1.4)

$$\frac{InH}{In} = \frac{A_b - A}{A} \qquad (1.4)$$

mit A_b = Absorption der reinen basischen Form des Indikators

A = Absorption im Verlauf der Titration

Aber auch dieser Ansatz ergibt keine Gerade, solange nicht auf das Anfangsvolumen V_A normiert wird. Der Endpunkt bestimmt sich aus dem Schnittpunkt der linearisierten Kurve mit der Abszisse (Titrationsgrad bzw. Volumen).

Einige Autoren hingegen gehen von der Annahme aus, kolorimetrische Titrationskurven setzten sich aus zwei sich im Endpunkt schneidenden Geraden zusammen. Dabei werden dann Punkte der gekrümmten Äste als Gerade approximiert und der Endpunkt durch Extrapolation der so bestimmten Geraden gefunden [5, 7, 19 u. a.].

ROSENTHAL et. al. [20] haben eine Fehlerbetrachtung zu derartig gefundenen Endpunkten veröffentlicht. Die Fehler sind abhängig von Anzahl der Meßpunkte, Art der Kurve und Größe der jeweiligen Ausgleichsbereiche. Bei realistischer Anzahl von Meßpunkten liegen die prozentualen Titrationsfehler in der Größenordnung von 3 - 5 %.

JOHANSSON [21] linearisiert die Titrationskurven durch entsprechende Wahl des Indikators in Abhängigkeit von der Analyse. Er setzt damit die Kenntnis thermodynamischer Größen für die zu bestimmende Substanz und den verwendeten Indikator voraus.

STILL und RINGBOM [22] bestimmen den Endpunkt aus dem Wendepunkt der Titrationskurve, dies ist aber für kolorimetrische und photometrische Titrationskurven nicht zulässig.

Andere Endpunktbestimmungen werden durchgeführt mit verschiedenen Ausgleichsverfahren [23 - 27] , die auf der Kenntnis der Mathematik der Titration beruhen. Als Voraussetzung für die Lösung müssen die Parameter der Titrationskurve bekannt sein. Sie können auch iterativ aus den einzelnen Titrationspunkten bestimmt werden [24, 25].

NISHIMURA und NORIKI [28] geben ein Verfahren zur Berechnung kompletter komplexometrischer Titrationskurven ohne Vernach-

lässigung irgendwelcher Einflüsse auf die Kurve an. Berechnungen zur Optimierung der Titrationsbedingungen sind bei DYRSSEN et. al. [29] beschrieben.

1.4 Praktische Bedeutung kolorimetrisch indizierter Titrationen

Die Photometrie hat als Verfahren zur Indikation von Titrationen bislang nicht die Bedeutung erlangt, die ihr aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit zukommen könnte.

In der Acidimetrie hat sie die potentiometrische Indikation nie verdrängen können. Redoxtitrationen werden kaum photometrisch indiziert, da ein breites Spektrum elektrochemischer Analysenmethoden zur Verfügung steht. Bei komplexometrischen Bestimmungen, speziell bei schwer erkennbarem Indikatorumschlag, hat die kolorimetrische Indikation Bedeutung besessen. Die Entwicklung ionensensitiver Sensoren und polarisierbarer Elektroden, die es gestatten, auch früher komplexometrisch durchgeführte Bestimmungen elektrochemisch zu indizieren, haben die praktische Bedeutung kolorimetrischer Titrationen verkleinert - zumindest solange lediglich eine graphische Auswertung eingesetzt wird.

Dennoch gibt es eine Reihe von Anwendungsgebieten für die kolorimetrische Indikation, bei denen sie anderen Verfahren überlegen ist:

- Titrationen in stark verdünnten Lösungen [30].
- Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln, bei denen die elektrische Indikation den Analytiker häufig vor eine Reihe meßtechnischer Probleme stellt [31,32].
- kolorimetrisch indizierte Titrationen mit coulometrischer Reagenzerzeugung.
- Titrationen, bei denen die Analysenmatrix unkontrollierbaren Einfluß auf die Potentialeinstellung der Elektroden nimmt.

- sämtliche Titrationen, die aufgrund von Normvorschriften mit Farbindikatoren durchgeführt werden müssen.

Die kolorimetrische Titration stellt zudem ein Verfahren dar, alle auch heute noch visuell mit Indikatoren durchgeführten Analysen zu objektivieren und somit zu präziseren Aussagen über den Titrationsendpunkt zu gelangen.

2 AUFGABENSTELLUNG

2.1 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, möglichst einfache und dennoch optimale Modelle zu finden, mit denen kolorimetrische Titrationen unter Zuhilfenahme von programmierbaren Digitalrechnern numerisch ausgewertet werden können, ohne die Mathematik der Kurve zu berücksichtigen. Die Genauigkeit der Analysenmethode darf dabei durch das gewählte Auswerteverfahren nicht beeinträchtigt werden.

Zwar sind zur Auswertung kolorimetrischer Titrationen Verfahren bekannt, die die Kurven mit numerischen oder graphischen Methoden ausgleichen und auswerten [7,19,22, u. a.], ebenso Verfahren, die die genaue Mathematik der Titrationskurven verwenden [24,25,27, u. a.], doch besitzen solche Methoden prinzipielle Nachteile:

- die thermodynamischen Größen der Reaktion müssen bekannt sein,
- Störungen durch die Analysenmatrix werden nicht berücksichtigt.

Neben der häufig kürzeren Rechenzeit liegt ein wesentlicher Vorteil der vorgestellten Auswerteverfahren darin, daß nicht alle Bedingungen für die Absorptionsänderung im Verlauf der Titration untersucht werden müssen. In der Acidimetrie sind z. B. folgende Einflüsse auf den Farbumschlag eines Indikators von Bedeutung [33,34]:

- Indikatorkonzentration (bei einfarbigen Indikatoren)
- Einfluß von gelöstem CO_2 (bei Indikatoren mit einem pK-Wert, der größer als 4 ist)
- Ionenstärke fremder Elektrolyten in der Analysenlösung
- Wahl des Lösungsmittels
- Temperatur
- Einfluß von Proteinen oder anderen Kolloiden

Es wird davon ausgegangen, daß sich eine kolorimetrische Titrationskurve grundsätzlich aus zwei verschiedenen Ästen zusammensetzen läßt, deren Schnittpunkt den gesuchten Endpunkt darstellt. Titrationskurven von Simultantitrationen lassen sich entsprechend aus mehreren derartigen Kurven zusammensetzen.

Der eine, meist hintere Ast der Titrationskurve kann durch eine Gerade approximiert werden, wenn in diesem Bereich der Titration keine Veränderung der Absorption durch Umsetzung der absorbierenden Substanz mehr stattfindet, sondern lediglich noch die Verdünnung der entstandenen Verbindung registriert wird, jedoch muß bei geringem V_A die Verdünnung berücksichtigt werden.

Für den anderen Ast werden verschiedene Funktionen auf ihre Eignung als Approxomationsmodell untersucht:

1. Exponentialfunktionen
2. Rationale Funktionen
3. Kegelschnitte

Für die Kegelschnittapproximation werden auch verschiedene Einflüsse in bezug auf die Genauigkeit der Endpunktbestimmung betrachtet (Kap. 6).

Die Möglichkeit der Automatisierung kolorimetrischer Titrationen werden beschrieben und ein Programm zur Steuerung der Titrationen vorgestellt.

2.2 Analytische Problematik

Die verschiedenen Modellfunktionen sind an gerechneten acidimetrischen Titrationskurven auf ihre Eignung als Ausgleichsmodell hin untersucht worden. Gerechnete Kurven bieten sich an, denn bei ihnen können leichter alle erforderlichen Parameter variiert werden. Da die verschiedenen Formen kolorimetrischer Titrationskurven sowohl in der Komplexometrie als auch bei Neutralisationsanalysen in prinzipiell gleicher Form vorkommen [35], ist es zulässig, die Untersuchung der verschiedenen Approximationsfunktionen ausschließlich an acidimetrischen Titrationen durchzuführen und anschließend auf die anderen Titrationstypen zu übertragen.

Die kolorimetrischen Titrationskurven werden aufgrund folgender Voraussetzungen berechnet.

1. Es werden die exakten Titrationskurven einer Simultantitration zweier schwacher Säuren (Indikatorsäure und zu analysierende Substanz) unter Berücksichtigung der Volumenänderung während der Titration und unter Einbeziehung des mittleren Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE-HÜCKEL berechnet [36,37].

   Als Aciditätskonstante des Indikators gilt

$$\frac{a_{H_3O} \cdot a_{In}}{a_{HIn}} = K_{In} \quad . \tag{2.1}$$

   In allen weiteren Gleichungen wird die Gesamtkonzentration des Indikators o. B. d. A. auf Eins normiert, wobei davon ausgegangen wird, daß $c_{In} \ll c_A$ ist, d. h. die zugesetzte Indikatormenge gegenüber der zu bestimmenden Substanz vernachlässigbar ist.

Ersetzt man die Aktivitäten durch Konzentrationen und berücksichtigt die Massenerhaltung, so ergibt sich Gl. (2.2), die nach [In] aufgelöst werden kann (Gl. 2.3).

$$\frac{a_{H_3O}[In]f_z}{1-[In]} = K_{In} \qquad (2.2)$$

$$[In] = \frac{K_{In}}{a_{H_3O}f_z + K_{In}} \qquad (2.3)$$

Wird noch die Volumenänderung, d. h. die Konzentrationsabnahme des Indikators wärend der Titration, eingerechnet, so erhält man Gl. (2.4).

$$[In] = \frac{K_{In}}{a_{H_3O}f_z + K_{In}} \cdot \frac{V_A}{V_A + V_R} \qquad (2.4)$$

Für die konjugierte Form des Indikators ergibt sich folglich

$$[HIn] = \frac{V_A}{V_A + V_R} - [In]. \qquad (2.5)$$

2. Nach dem BOUGUER-LAMBERT-BEERschen-Gesetz ist die Absorption proportional der Konzentration des bei der jeweiligen Wellenlänge absorbierenden Teils des Indikators. Die Konzentration der absorbierenden Indikatorform ergibt sich aus dem pH-Wert der Titration.

Die Absorption ist bei der Berechnung auf $A_{max} = 1$ normiert.

Die Berechnungen sind teilweise auf dem CGK-Teilnehmer-Rechensystem TR 440 am Rechenzentrum der Universität Marburg in FORTRAN und zum Teil auf den HEWLETT-PACKARD Tischrechnern HP 9830 A (in BASIC) und HP 9825 (in HPL; einer höheren Programmiersprache, die mit abgekürzten Mnemonics, Multi-Statement-Lines und einem besonderen Zuweisungsoperator arbeitet) durchgeführt worden.

Zur Beurteilung der einzelnen Ausgleichsverfahren sind die Standard-Datensätze A - F (Abb. 2.1) erstellt worden, um an ihnen die verschiedenen Approximationsmodelle zu erproben.

Bei den Berechnungen sind alle Titrationsparameter konstant gehalten, lediglich der pK_{In}-Wert ist sukzessive variiert worden, um in einem weiten Bereich alle denkbaren Formen kolorimetrischer Titrationskurven zu untersuchen.

Bevor die vorgestellten Ausgleichsverfahren durchgeführt werden können, müssen die Bereiche der Titrationskurve, die ausgeglichen werden sollen, festgelegt werden. Dafür wird ein Näherungswert für den Titrationsendpunkt bestimmt ($V_{E,\ näh.}$).

Bis in die Nähe von $V_{E,näh.}$ wird der Ausgleich nach einem der Approximationsverfahren durchgeführt. Die Gerade, mit der der zweite Kurvenabschnitt näherungsweise approximiert wird, wird in dem linearen Bereich nach dem $V_{E,näh.}$ bestimmt.

Für die Festlegung des Näherungs-Endpunktes sind verschiedene Verfahren denkbar:

- über die erste Ableitung der gesamten Titrationskurve (nur möglich bei den Datensätzen C bis F)
- über das Minimum der gesamten Titrationskurve, bzw. über die Richtung des Titrationssignals (Vorzeichen-Wechsel)
- über den Beginn des linearen Bereichs der Titrationskurve

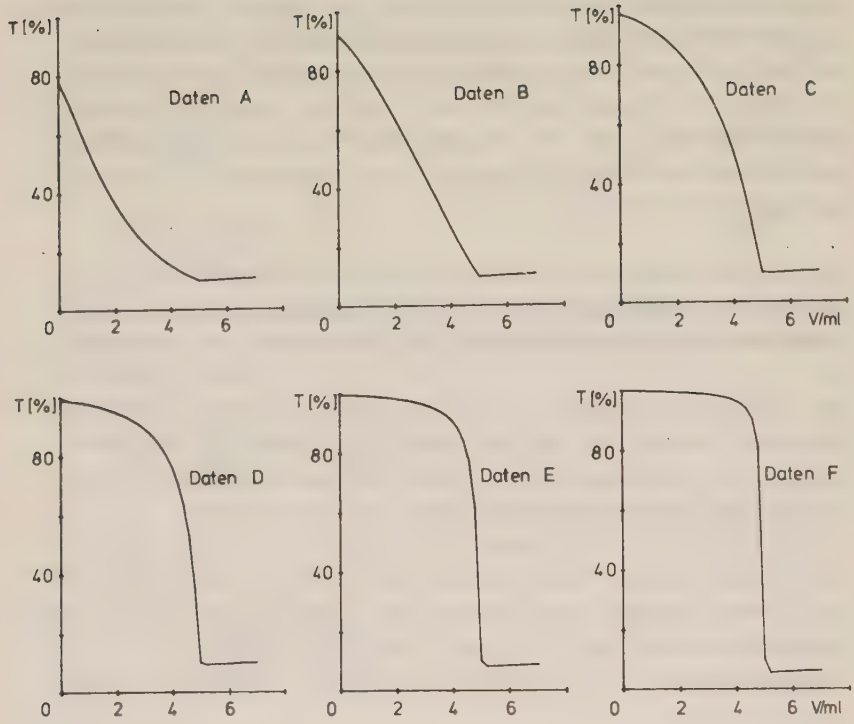


Abb. 2.1:

Gerechnete kolorimetrische Titrationskurven als Standarddatensätze zur Beurteilung der verschiedenen vorgestellten Ausgleichsverfahren.

Die Titrationsparameter sind:

c_a = 0.01 mol/l c_R = 0.1 mol/l c_{In} = 0.00001 mol/l

V_a = 50 ml pK_a = 4.0

Daten A: pK_{In} = 4.0 Daten B: pK_{In} = 4.5

Daten C: pK_{In} = 5.0 Daten D: pK_{In} = 5.5

Daten E: pK_{In} = 6.0 Daten F: pK_{In} = 6.5

Eine Umkehr des Kurvenverlaufs erhält man, wenn die Absorption A statt der Transmission T registriert wird und beim Vermessen von In^- anstelle der Indikatorsäure HIn. In der Praxis kann man jedoch durch die Wahl des Anschlusses des Meßgeräts an das Registriergerät immer Kurven erhalten, die in ihrer Form den gerechneten Standarddatensätzen entsprechen.

Betrachtet man allgemein den Verlauf kolorimetrischer Titrationskurven, so bieten sich verschiedene Exponentialfunktionen als elementare Modelle zum Ausgleich der Meßwerte an (Abb. 3.1). Von besonderem Interesse sind die beiden Funktionen

$$y = 1 - \exp(x) \tag{3.1}$$

$$y = 1 - \exp(-x) \tag{3.2}$$

wobei Gl. (3.2) die an der y-Achse gespiegelte Abbildung von Gl. (3.1) darstellt.

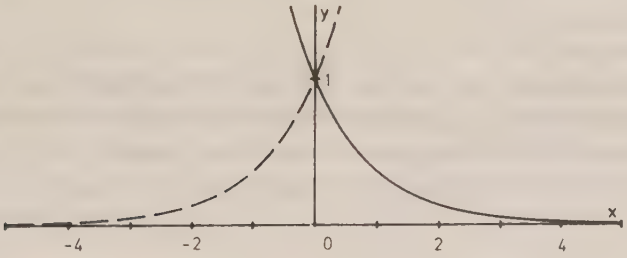


Abb. 3.1.a:
Graphische Darstellung der elementaren Exponentialfunktionen

———— y = exp(-x)
---------- y = exp(x)

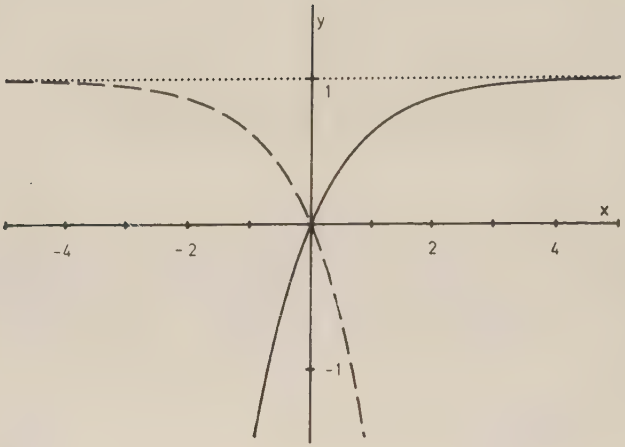


Abb. 3.1.b:
Graphische Darstellung der Expontialfunktionen
———— y = 1-exp(-x)
---------- y = 1-exp(x)
Die punktierte Linie stellt die Asymptote y = 1 dar.

Es wird untersucht in welchem Maße sich Modifikationen dieser Funktionsmodelle zur Approximation des gekrümmten Astes kolorimetrischer Titrationskurven verwenden lassen.

3.1 Einfache Exponentialfunktionen

3.1.1 Koordinatentransformation

Es scheint sinnvoll zu sein, vor der Anwendung dieser nichtlinearen - und dadurch schwieriger zu handhabenden - Ausgleichsmodelle die Meßdaten der Titrationskurve zu transformieren. Da der Endpunkt als Schnittpunkt von gekrümmtem und geradem Ast der Titrationskurve gesucht werden soll, wird das Koordinatensystem so transformiert, daß der gerade Ast die x^T-Achse und ein Näherungswert für den Endpunkt ($V_{E,näh.}$) den Ursprung des transformierten Koordinatensystems darstellen. Um die Meßdaten in die Form der elementaren Exponentialfunktion (Gl. 3.2) überführen zu können, werden die Daten nach Drehung und Translation an der y^T-Achse gespiegelt.

$$x_i^T = (V_{E,näh.} - x_i) \cos\alpha + (y_i - E_{V_{E,näh}}) \sin\alpha \qquad (3.3)$$

$$y_i^T = (V_{E,näh.} - x_i) \sin\alpha + (y_i - E_{V_{E,näh}}) \cos\alpha \qquad (3.4)$$

Damit sich die transformierte Kurve in ihrem Krümmungsverhalten nicht gegenüber der ursprünglichen Kurve verändert - denn aufgrund der unterschiedlichen Maßstäbe der Koordinatenachsen bleibt die Abbildung der Meßpunkte im x^T, y^T-System nach der Drehung nicht längen- und winkeltreu - werden die y-Werte vor der Transformation durch lineare Normierung der Größenordnung der x-Werte angeglichen

$$y_{i,norm} = \frac{y_i}{\frac{y_{max}}{x_{V_{E,näh}}}} \qquad (3.5)$$

und anschließend wieder auf die ursprüngliche Größe gedehnt.

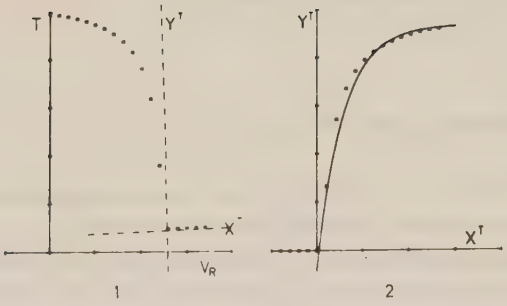


Abb. 3.2:

1. Darstellung der Meßdaten im ursprünglichen Koordinatensystem V_R, T. Das transformierte Koordinatensystem x^T, y^T ist gestrichelt eingezeichnet.

2. Spiegelung der transformierten Meßdaten an der y^T-Achse. Die Ausgleichsfunktion ist eingezeichnet. Die punktierte Linie stellt die Asymptote $y = b$ dar.

3.1.2 Funktionsansatz

Das Ausgleichsmodell

$$y = 1-\exp(-x) \tag{3.2}$$

hat die Asymptote y = 1; die transformierten Meßdaten gehen aber nicht asymptotisch gegen diesen Wert, sondern entsprechen für große x^T-Werte etwa dem Meßsignal, das sich der Asymptote nähert. Daher muß für die Approximation ein Faktor b berücksichtigt werden.

$$\text{Asymptote: } \lim_{x\to\infty} b[1-\exp(-x)] = b \tag{3.6}$$

Das von der Exponentialfunktion abweichende Steigungs- und Krümmungsverhalten wird durch einen Kurvenparameter a beschrieben. Diese Überlegungen führen so zu dem Funktionsansatz

$$y = b(1-\exp(-ax)) \tag{3.7}$$

Nachteilig ist, daß diese Funktion ihre Nullstelle im Ursprung besitzt. Es interessiert jedoch die Differenz zwischen dem Näherungswert $V_{E,näh.}$ und dem Schnittpunkt der Ausgleichskurve mit der x^T-Achse, dem realen Endpunkt V_E.

Erweitert man Gl. (3.7) um diese Differenz, die mit c benannt sei, dann ergibt sich das allgemeine Ausgleichsmodell

$$y = b(1-\exp(-a(x-c))) \qquad (3.8)$$

der Endpunkt der Titration folgt aus der Nullstelle von Gl. (3.8) und anschließender Rücktransformation.

Für Gl. (3.7) ist bei SPÄTH [38] eine Lösungsmethode beschrieben, die sich jedoch nicht für die hier interessierende Ausgleichsfunktion (Gl. 3.8) verwenden läßt.

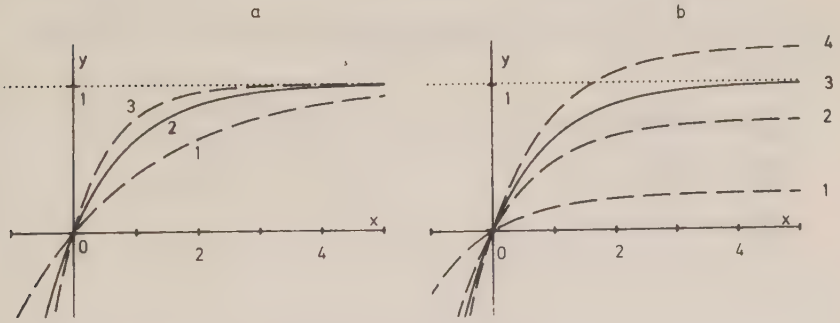


Abb. 3.3:
Einfluß der Kurvenparameter a und b auf den Verlauf der Ausgleichsfunktion.

a) Parameter a wird variiert (b = 1)
   1. a = 0.5 2. a = 1 3. a = 1.5

b) Parameter b wird variiert (a = 1)
   1. b = 0.25 2. b = 0.75
   3. b = 1 4. b = 1.25

3.1.3 GAUSS-NEWTON-Ausgleichsverfahren

3.1.3.a Ausgleichsverfahren

Die Parameter a, b und c sind nicht linear miteinander verknüpft. Ein Ausgleich der Meßwerte über die Minimierung der Fehlerquadratsumme

$$S = \sum_{i=1}^{n} (b(1-\exp(-a(x-c))) - y)^2 \stackrel{!}{=} MIN \qquad (3.9)$$

ist nicht explizit lösbar. Daher wird für die Ausgleichsrechnung eine TAYLOR-Reihen-Entwicklung durchgeführt und ausgehend von Näherungswerten für die Parameter sukzessive Verbesserungen Δa, Δb, Δc bestimmt. Diese Methode wird als GAUSS-NEWTON-Verfahren [39] bezeichnet und basiert auf dem Ansatz

$$f(a,b,c) = f(a_0,b_0,c_0) + \Delta a \left.\frac{\delta f}{\delta a}\right|_0 + \Delta b \left.\frac{\delta f}{\delta b}\right|_0 + \Delta c \left.\frac{\delta f}{\delta c}\right|_0 \qquad (3.10)$$

mit

$$a = a_0 + \Delta a \qquad b = b_0 + \Delta b \qquad c = c_0 + \Delta c \,.$$

Die partiellen ersten Ableitungen nach den einzelnen Parametern lauten:

$$\begin{aligned} \frac{\delta f}{\delta a} &= (x-c)\, b\, \exp(-a(x-c)) \\ \frac{\delta f}{\delta b} &= 1 - \exp(-a(x-c)) \\ \frac{\delta f}{\delta c} &= -ab\, \exp(-a(x-c)) \end{aligned} \qquad (3.11)$$

Das Minimum der Fehlerquadratsumme erhält man, wenn die ersten Ableitungen gleich Null sind

$$\begin{aligned} \Sigma (f_0 + \Delta a f_a + \Delta b f_b + \Delta c f_c - y) f_a &= 0 \\ \Sigma (f_0 + \Delta a f_a + \Delta b f_b + \Delta c f_c - y) f_b &= 0 \\ \Sigma (f_0 + \Delta a f_a + \Delta b f_b + \Delta c f_c - y) f_c &= 0 \end{aligned} \qquad (3.12)$$

mit

$$f_o = f(a_o, b_o, c_o) \tag{3.13}$$

$$f_a = \frac{\delta f}{\delta a}(a_o, b_o, c_o) \tag{3.14}$$

$$f_b = \frac{\delta f}{\delta b}(a_o, b_o, c_o) \tag{3.15}$$

$$f_c = \frac{\delta f}{\delta c}(a_o, b_o, c_o) \tag{3.16}$$

Das resultierende Gleichungssystem lautet - in Matrixschreibweise -

$$\mathcal{U}\mathfrak{X} = \mathfrak{Y} \tag{3.17}$$

mit den Matrizen

$$\mathfrak{Y} = \begin{pmatrix} (y - f_o) f_a \\ (y - f_o) f_b \\ (y - f_o) f_c \end{pmatrix} \tag{3.18}$$

$$\mathfrak{X} = \begin{pmatrix} \Delta a \\ \Delta b \\ \Delta c \end{pmatrix} \tag{3.19}$$

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} f_a f_a & f_a f_b & f_a f_c \\ f_b f_a & f_b f_b & f_b f_c \\ f_c f_a & f_c f_b & f_c f_c \end{pmatrix} \tag{3.20}$$

3.1.3.b Vorbesetzung der Parameter

Ein solches Verfahren setzt eine näherungsweise Vorbesetzung der Parameter a, b, c voraus, da immer nur die Änderungen bzw. Abweichungen Δa, Δb, Δc bestimmbar sind.

Wie schon oben beschrieben, ergibt sich die Vorbesetzung für b aus dem Asymptotenwert.

Der umgeformte Funktionsansatz (3.8)

$$y = b(1-\exp(-a(x-c))) \tag{3.8}$$

$$\frac{y}{b} = 1-\exp(-a(x-c)) \tag{3.21}$$

läßt sich leicht linearisieren

$$y^* = \ln\frac{b}{b-y} = ax - ac \tag{3.22}$$

und man erhält mittels des Gleichungssystems

$$\begin{aligned} ac\, n + a\Sigma x &= \Sigma y^* \\ ac\Sigma x + a\Sigma x^2 &= \Sigma xy^* \end{aligned} \tag{3.23}$$

die Vorbesetzungswerte für a und c.

Nach Vorbesetzung der Parameter wird mit dem Ausgleichsverfahren die Approximation iterativ durchgeführt.

3.1.4 Numerisches Suchverfahren

Geht man von Gl. (3.1) als Modellfunktion aus, so erübrigt sich die Spiegelung der transformierten Meßdaten an der y^T-Achse und man erhält analog Gl. (3.8) folgende Approximationsfunktion

$$y = 1-\exp(x) \tag{3.1}$$

$$y = b(1-\exp(a(x-c))) \tag{3.24}$$

Die Fehlerquadratsummenfunktion für Gl. (3.24)

$$S=\sum_{i=1}^{n}(b(1-\exp(a(x-c)))-y)\overset{!}{=}\text{MIN} \qquad (3.25)$$

läßt sich mit $\frac{\delta S}{\delta b}=0$

$$b=\frac{\sum_{j=1}^{n} y_j(1-\exp(a(x_j-c)))}{\sum_{j=1}^{n}(1-\exp(a(x_j-c)))^2} \qquad (3.26)$$

vereinfachen.

Durch Einsetzen von Gl. (3.26) in Gl. (3.25) wird der Parameter b eliminiert und es ergibt sich

$$S=-\frac{(\Sigma y(1-\exp(a(x-c))))^2}{\Sigma(1-\exp(a(x-c)))^2}\overset{!}{=}\text{MIN} \qquad (327)$$

Mit Hilfe der nach Abschnitt (3.1.3.b) gefundenen Startwerte werden die Parameter a und c bestimmt, indem zuerst a solange variiert wird bis S (Gl. 3.27) ein Minimum erreicht, anschließend verfährt man für c ebenso. Nach diesem Suchlauf für die zwei freien Parameter wird b entsprechend Gl. (3.26) neu berechnet. Danach schließt sich eine erneute Suche mit verkleinertem Suchintervall an.

Diese Intervalle bestimmen sich nach

$$10^{\text{int}(\log(\text{abs}(\text{Parameter})))-I} \qquad (328)\ ^{*}$$

wobei I den Laufindex der Suche darstellt.

In dem Flußdiagramm (Abb. 3.4) ist das Prinzip diese Suchverfahrens dargestellt. Abb. (3.5) zeigt graphisch die Minimumsuche.

---

* 1. int: ganzzahliger Anteil eines Wertes p
2. abs: Betrag eines Wertes p

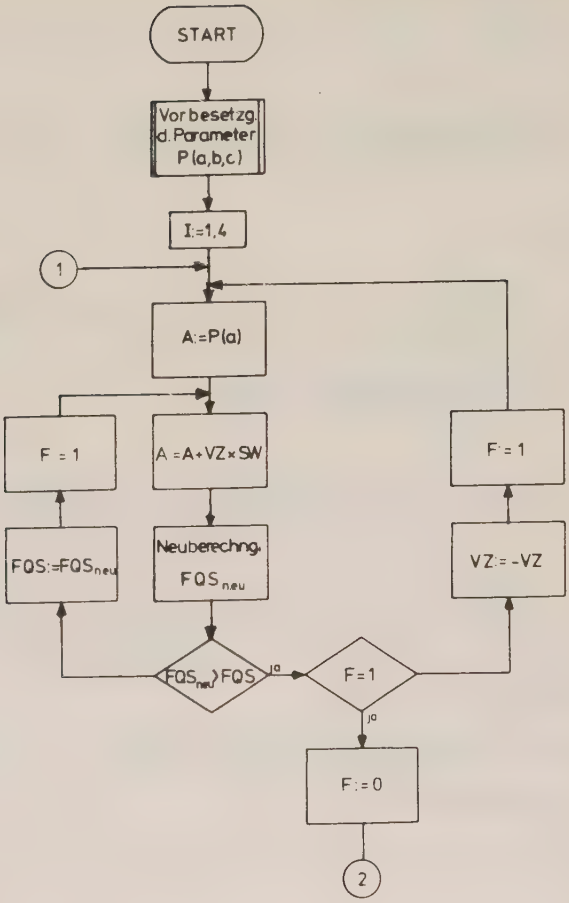


Abb. 3.4.a:

Programmablaufplan (Flußdiagramm) des numerischen Suchverfahrens. Die verwendeten Variablen haben die folgende Bedeutung:

I	Laufindex
P(a,b,c)	Parameterwerte zu Beginn eines Suchzyklus
A,B,C	Variablennamen der Parameter
VZ	Suchrichtung
SW	Schrittweite (Gl. 3.28)
FQS	Fehlerquadratsumme
F	Flag (F:= 1, Flag setzen; F:=0, Flag löschen

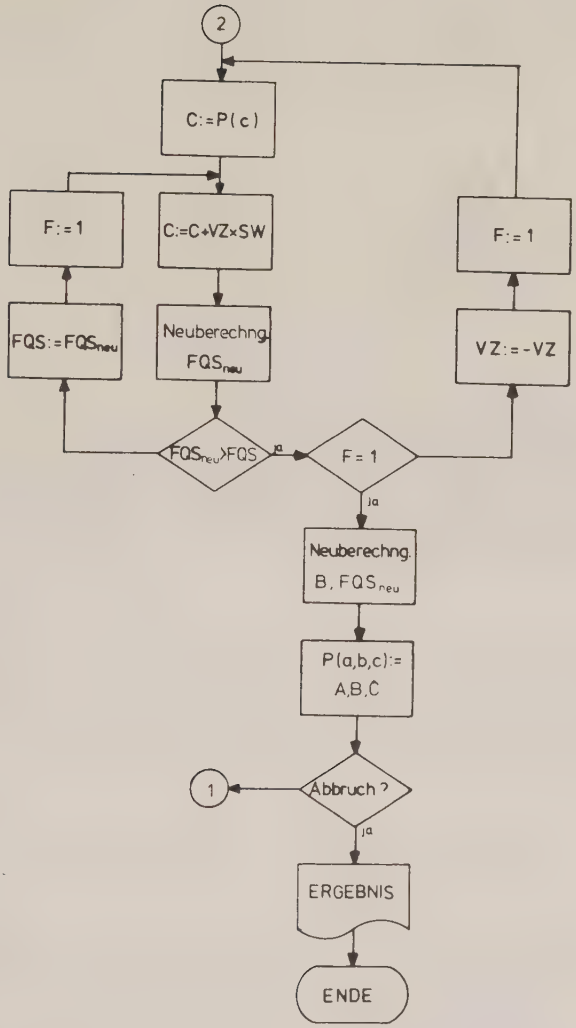


Abb. 3.4.b:
Fortsetzung des Flußdiagramms von Abb. 3.4.a

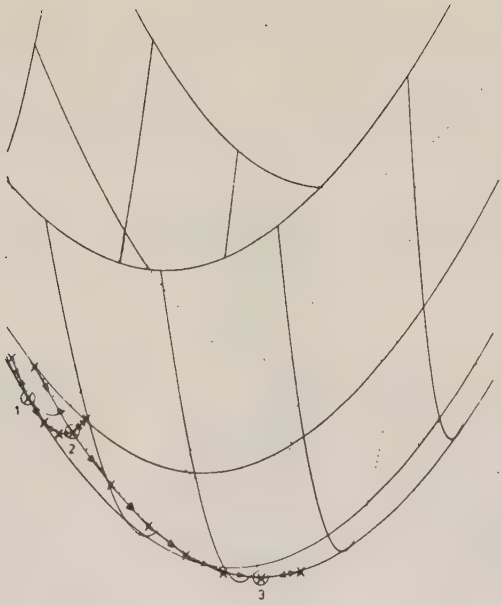


Abb. 3.5:
Idealisierte Darstellung des verwendeten Suchverfahrens. Punkt 1 stellt den Startpunkt (Vorbesetzungswerte der Parameter) dar. Punkt 2 ist das relative Minimum in der ersten Suchrichtung, während Punkt 3 das Minimum des Suchzyklus angibt.

Der Endpunkt der Titration bestimmt sich wieder aus der Nullstelle der Ansatzfunktion und anschließender Rücktransformation. In der Literatur sind weitere einfache numerische Suchverfahren beschrieben worden [40-43].

3.1.5 Ausgleich der nichttransformierten Meßdaten

Mit Hilfe der allgemeinen Funktion (Gl. 3.24) läßt sich jedoch auch ein Ausgleich ohne vorherige Koordinatentransformation durchführen.

$$y = b(1-\exp(a(x-c))) \qquad (3.24)$$

Alle Parameter haben auch hierbei die gleiche Bedeutung wie oben, a beschreibt das Krümmungsverhalten, b die Asymptote und c den Schnittpunkt mit der Abszisse.

Der Endpunkt ergibt sich dabei allerdings nicht aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsfunktion mit der Abszisse, der Nullstelle der Funktion, sondern aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsfunktion (zumeist einer Geraden) des zweiten Titrationskurvenastes mit der Exponentialfunktion.

Die Schnittpunktbestimmung läßt sich relativ einfach iterativ durch Intervallschachtelung [44] durchführen (Abb. 3.6). Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Mitte zwischen oberer und unterer Intervallgrenze P3(i) in zwei aufeinanderfolgenden Iterationen um weniger als 0.001 ml differiert.

$V_{E,näh.}$ stellt den Punkt P3 vor Beginn der Schnittpunktsuche dar. Die Größe des Suchintervalls d bestimmt sich aus $V_{E,näh.}$, der Genauigkeit der $V_{E,näh.}$-Bestimmung und der Art der Titrationskurve. Bei steileren Titrationskurven kann d kleiner gewählt werden; liegt im Bereich des Endpunktes kein scharfer Knick vor, muß d größer angesetzt werden.

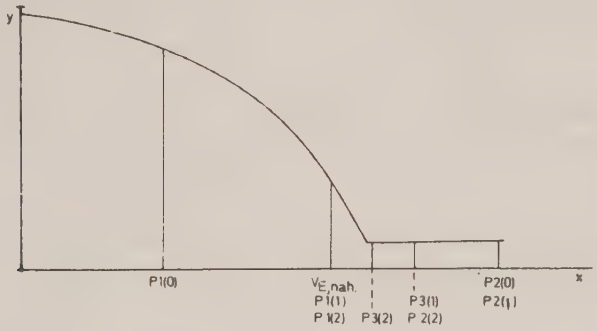


Abb. 3.6:
Endpunktbestimmung durch Intervallschachtelung
P1(i) = untere Grenze des Intervalls im i-ten Schritt
P2(i) = obere Grenze des Intervalls im i-ten Schritt
P3(i) = Mittelwerte aus oberer und unterer Intervallgrenze

3.1.6 Beispiele

Die beiden folgenden Abbildungen (Abb. 3.7, 3.8) zeigen exemplarisch den Ausgleich des gekrümmten Astes kolorimetrischer Titrationskurven mit den in diesem Abschnitt vorgestellten Modellfunktionen. Besonders deutlich wird das schlechte Ausgleichen durch die geringe Flexibilität der untersuchten Funktionen.

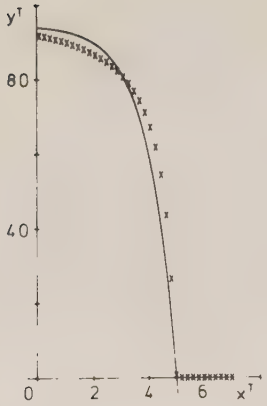


Abb. 3.7:
Ausgleich von Datensatz D mit der einfachen Exponentialfunktion (Gl. 3.24)

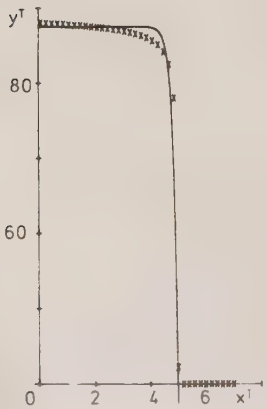


Abb. 3.8:
Ausgleich von Datensatz F

3.2 Erweiterte Exponentialfunktionen

Die Ergebnisse der Anpassung einfacher Exponentialfunktionen an die Meßdaten kolorimetrischer Titrationen können, wie in Abs. 3.1.6 gezeigt, nicht voll überzeugen, da sich die Funktionen nicht genügend in ihrem Krümmungsverhalten an alle gegebenen Meßpunkte anpassen lassen.

3.2.1 Funktionsansatz

Eine bessere Anpassung kann erwartet werden, wenn man mit Hilfe eines weiteren Parameters die Krümmung der Kurve beeinflußt. Für die ROSIN-RAMMLER-SPERLING-(RRS)[1)]-Verteilung ist eine bewegliche Funktion beschrieben worden [45,46]. LANGENBUCHER [47] gibt Auflösungskurven an, die auf der RRS-Funktion basieren.

$$y = b(1-\exp(-a(x-c))) \qquad (3.8)$$

$$y = b(1-\exp(-(a(x-c))^{\beta})) \qquad (3.29)$$

Dabei bewirkt ß die größere Variabilität der Kurvenform.

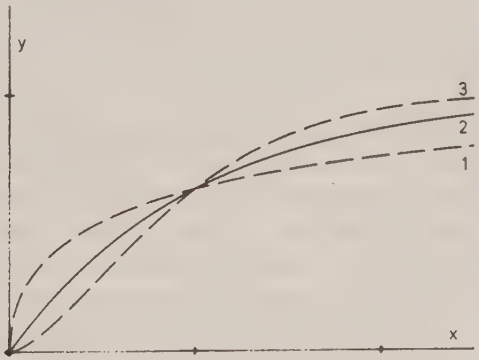


Abb. 3.9:
Einfluß von ß auf die Kurvenform
1) ß = 0.5 2) ß = 1.0 3) ß = 1.5

[1)] RRS-Funktion: Ursprünglich zur Klassierung von Haufwerken.

Der Ausgleich des gekrümmten Astes kolorimetrischer Titrationskurven ist mit den veröffentlichten partiellen ersten Ableitungen [47] durchgeführt worden.

Dies hat jedoch wegen numerischer Schwierigkeiten (Divergenz des Verfahrens) nicht zu den erwarteten Ergebnissen geführt. Ein Grund für das Scheitern dieses Verfahrens ist in der Größe a begründet gewesen.

Nach Gl. (3.29) muß der Parameter a positiv sein. Um diese Nebenbedingung zu erfüllen, wird a quadratisch substituiert. Der Funktionsansatz für den Ausgleich lautet hiermit

$$y = b(1-\exp(-(a(x-c))^{\beta})) \qquad (3.29)$$

$$y = b(1-\exp(-(a^2(x-c))^{\beta})) \qquad (3.30)$$

3.2.2 Hill-Climbing-Verfahren

Auch mit dieser Funktion (Gl. 3.30) läßt sich der Ausgleich nicht explizit lösen.

Unter dem Begriff der sog. Hill-Climbing-Methode [48] werden Optimierverfahren zusammengefaßt, bei denen das Aufsteigen zum Maximum bzw. Herabsteigen zum Minimum einer mehrdimensionalen Zielfunktion reduziert wird in mehrere aufeinanderfolgende eindimensionale Optimierprobleme [49,50] . Das hier angewendete FLETCHER-REEVES-Verfahren führt schneller, d. h. mit weniger Iterationen zum gesuchten Ergebnis, als das in Kap. 3.1.4 vorgestellte Suchverfahren, das sich auch unter den Begriff 'Hill-Climbing' stellen läßt.

3.2.2.a Vorbesetzung

Die Vorbesetzung für den Parameter b ergibt sich wie in Abs. 3.1.3 beschrieben.

Die Vorbesetzungswerte für die Parameter a und ß erhält man folgendermaßen:

$$\frac{y}{b} = 1 - \exp(-(a^2(x-c))^{\beta}) \qquad (3.31)$$

wird linearisiert und liefert

$$\ln(\ln \frac{b}{b-y}) = \beta \ln a^2 + \beta \ln(x-c) \qquad (3.32)$$

c wird mit Null vorbesetzt.

Gl. (3.32) wird als Gerade

$$y^* = \beta x^* + a_0 \qquad (3.33)$$

geschrieben mit

$$\begin{aligned} y^* &= \ln(\ln \frac{b}{b-y}) \\ x^* &= \ln(x-c) \\ a_0 &= 2\beta \ln a \end{aligned} \qquad (3.34)$$

und führt zu dem Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a_0 \, n + \beta \Sigma x^* &= \Sigma y^* \\ a_0 \Sigma x^* + \beta \Sigma x^{*2} &= \Sigma x^* y^* \end{aligned} \qquad (3.35)$$

aus dem man die Vorbesetzungswerte für ß und a

$$a = \exp \frac{a_0}{2\beta} \qquad (3.36)$$

erhält.

3.2.2.b Zielfunktion

Ähnlich dem Vorgehen in Kap. 3.1.4 wird die Zielfunktion für das FLETCHER-REEVES-Verfahren erstellt.

Die Fehlerquadratsumme für Gl. (3.30)

$$y = b(1-\exp(-(a^2(x-c))^{\beta})) \tag{3.30}$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} (b(1-\exp(-(a^2(x_i-c))^{\beta}))-y_i)^2 \tag{3.37}$$

liefert aus $\frac{\delta S}{\delta b} = 0$

$$b = \frac{\sum y(1-\exp(-(a^2(x-c))^{\beta}))}{\sum (1-\exp(-(a^2(x-c))^{\beta}))^2} \; . \tag{3.38}$$

Gl. (3.38) in Verbindung mit Gl. (3.37) ergibt die Zielfunktion *

$$F(a,\beta,c)^* = -\frac{[\Sigma y(1-\exp[\;\;])]^2}{\Sigma(1-\exp[\;\;])^2} \stackrel{!}{=} \text{MIN} \tag{3.39}$$

$$F(a,\beta,c) = \frac{[\Sigma y(1-\exp[\;\;])]^2}{\Sigma(1-\exp[\;\;])^2} \stackrel{!}{=} \text{MAX} \; . \tag{3.40}$$

3.2.3 FLETCHER-REEVES-Methode

Das FLETCHER-REEVES-Verfahren stellt ein Gradientenverfahren dar. Hierbei müssen im Gegensatz zu dem Suchverfahren aus Abb. 3.1.4 nicht nur die Zielfunktion, sondern auch deren erste Ableitung bekannt sein. Unter dem Gradienten versteht man die erste Ableitung der Zielfunktion F(x) im Punkt x, den Vektor $F_x(x)$. Er weist von x in Richtung der größten Zunahme der Zielfunktion und steht senkrecht auf der Linie F(x) = const.

Beim FLETCHER-REEVES-Verfahren wird allgemein das Minimum einer n-dimensionalen quadratischen Zielfunktion durch n eindimensionale Suchen entlang A-konjugierter Richtungen bestimmt.

---

* In den nachfolgenden Formeln bedeuten die Symbole

$[\ldots] = -(a^2(x-c))^{\beta}$

$(\ldots) = a^2(x-c)$

Ausgehend von der Zielfunktion $F(a_1, \beta_1, c_1)$ mit den Vorbesetzungswerten und dem Ableitungsvektor $F'(a_1, \beta_1, c_1)$

$$\frac{\delta F}{\delta a} = \frac{4\Sigma y(1-\exp[\ldots])}{(\Sigma(1-\exp[\ldots])^2)^2} \left\{ \Sigma y \exp[\ldots](\ldots)^{\beta} \cdot \frac{\Omega}{a} \Sigma(1-\exp[\ldots])^2 \right.$$
$$\left. -\Sigma y(1-\exp[\ldots])\Sigma(1-\exp[\ldots])\exp[\ldots](\ldots)^{\beta}\cdot\frac{\Omega}{a}\right\}$$

$$\frac{\delta F}{\delta \Omega} = \frac{2\Sigma y(1-\exp[\ldots])}{\Sigma(1-\exp[\ldots])^2)^2} \left\{\Sigma y \exp[\ldots](\ldots)^{\beta} \ln(\ldots)\Sigma(1-\exp[\ldots])^2\right.$$
$$\left. -\Sigma y(1-\exp[\ldots])\Sigma(1-\exp[\ldots])\exp[\ldots](\ldots)^{\beta}\ln(\ldots)\right\} \qquad (3.41)$$

$$\frac{\delta F}{\delta c} = \frac{2\Sigma y(1-\exp[\ldots])}{(1-\exp[\ldots])^2)^2} \left\{\Sigma y(1-\exp[\ldots])\Sigma(1-\exp[\ldots])\exp[\ldots](\ldots)^{\beta}\cdot\frac{\Omega}{x-c}\right.$$
$$\left. -\Sigma y \exp[\ldots](\ldots)^{\beta}\ \frac{\Omega}{x-c}\Sigma(1-\exp[\ldots])^2\right\}$$

wird eine erste lineare Suche in Richtung des negativen Gradienten $v_1 = F'(a_1, \beta_1, c_1)$ durchgeführt bis das relative Maximum $F(a_2, \beta_2, c_2)$ erreicht ist. An dem wird wiederum der Gradient $F'(a_2, \beta_2, c_2)$ berechnet. Die zu v_1 A-konjugierte Richtung wird dann und in den folgenden Suchzyklen allgemein nach

$$V_{i+1} = F_{i+1} + \frac{\left(\frac{\delta F_{i+1}}{\delta a}\right)^2 + \left(\frac{\delta F_{i+1}}{\delta \Omega}\right)^2 + \left(\frac{\delta F_{i+1}}{\delta c}\right)^2}{\left(\frac{\delta F_i}{\delta a}\right)^2 + \left(\frac{\delta F_i}{\delta \Omega}\right)^2 + \left(\frac{\delta F_i}{\delta c}\right)^2} - v_i \qquad (3.42)$$

bestimmt, wobei die Indizes i bzw. i + 1 für die Parameter a_i, β_i, c_i bzw. a_{i+1}, β_{i+1}, c_{i+1} stehen.

Anschließend wird wieder eine lineare Suche in der v_2-Richtung durchgeführt, die zu $F(a_3, \beta_3, c_3)$ führt, für die dann wieder $F'(a_3, \beta_3, c_3)$ berechnet wird, etc..

3.2.4 Beispiele

Die folgenden Beispiele zeigen die bekannten Datensätze A - F mit dem nach der FLETCHER-REEVES-Methode durchgeführten Ausgleich.

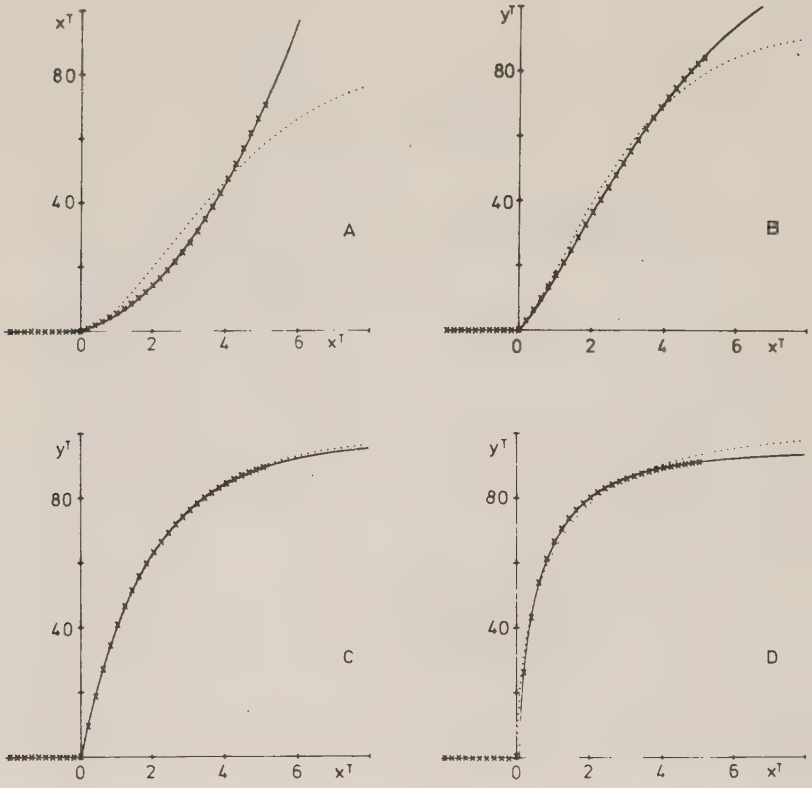


Abb. 3.10:

Ausgleich der Datensätze A - D mit der erweiterten Exponentialfunktion (Gl. 3.30). Die punktierten Linien geben den Verlauf der Ausgleichsfunktion mit den Vorbesetzungswerten für die einzelnen Parameter an. Die durchgezogene Linie stellt die Ausgleichskurve mit den im 'hill-climbing' gefundenen Parameterwerten dar.

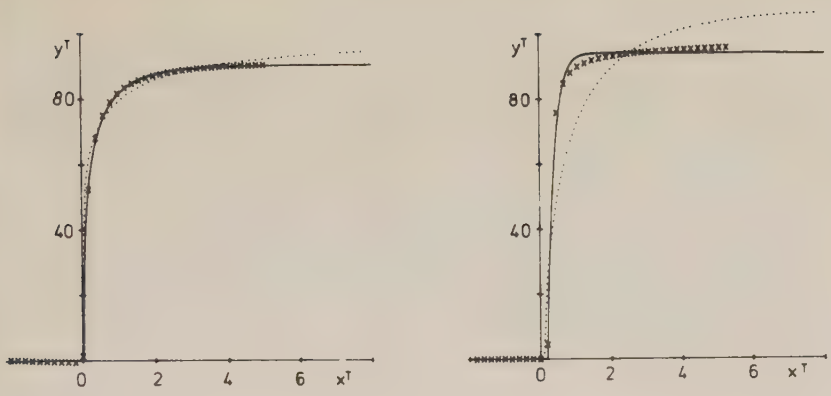


Abb. 3.11:
Ausgleich der Datensätze E und F. (Erläuterungen s. Abb. 3.11)

3.3 Ergebnisse

Die verschiedenen Rechenverfahren mit den auf die elementaren Exponentialfunktionen zurückgehenden Ausgleichsmodellen zeigen recht unterschiedliche Ergebnisse. Obwohl man aufgrund der Funktionsform bessere Resultate erwartet hätte, haben sie doch teilweise zu nicht sonderlich guter Anpassung geführt. Die Einführung von ß als zusätzlichen Parameter zur Anpassung der Funktionsform an die vorhandenen Meßwerte hat sich als sehr nützlich erwiesen. Mit Hilfe der FLETCHER-REEVES-Methode lassen sich die Titrationskurven gut auswerten. Lediglich bei sehr steilen Kurven kommt es zu falschen Ergebniswerten, was aber durch eine Verkleinerung der Titrationsschrittweite beseitigt werden kann. Bei verkleinertem Inkrement erhält man auch auf dem absteigenden Teil des gekrümmten Kurvenastes mehr Meßpunkte, so daß dann der Ausgleich etenfalls zu guten Ergebniswerten führt.

Besonderer Nachteil des Ausgleichs mit Exponentialfunktionen bedeutet die relativ hohe Rechenzeit, die durch das iterative Rechenverfahren bedingt ist. Dies beschränkt die Anwendung im on-line-Betrieb, da zwischen den einzelnen Titrationen bei einem automatischen Titrationssystem keine Auswertung erfolgen kann. Möglich ist es mit diesem Verfahren zu arbeiten, wenn die erfaßten Titrationsdaten über Datenträger wie Lochstreifen oder Magnetband extern verarbeitet oder im Rechner zwischengespeichert werden.

4 AUSGLEICH MIT RATIONALEN FUNKTIONEN

4.1 Ganzrationale Funktionen

Allgemein lassen sich gegebene Datentupel durch Polynome approximieren [51]

$$y = a_1 + a_2 x + \ldots + a_n x^{n-1} + a_{n+1} x^n \qquad (4.1.a)$$

oder allgemein

$$y = \sum_{i=0}^{n} (a_{i+1}\ x^i) \qquad (4.1.b).$$

Diese Ansätze versagen jedoch in vielen Fällen bei Funktionen der hier interessierenden Form [52,53]. In Abb. (4.1) sind Beispiele dargestellt bei denen Polynome zur Approximation des gekrümmten Astes der Titrationskurve herangezogen worden sind.

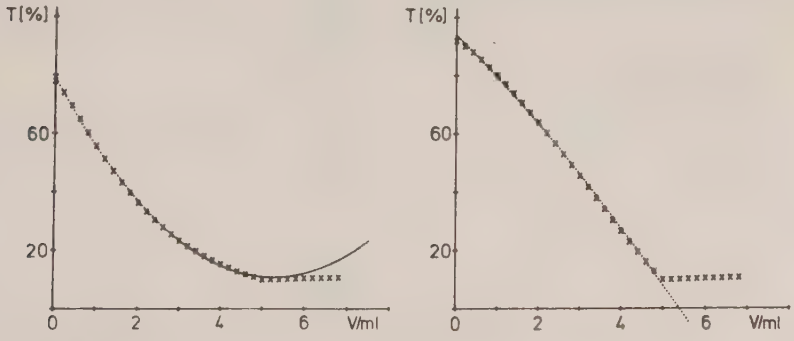


Abb. 4.1:
Ausgleich der Datensätze A (links) und B durch ein Polynom 2. Grades.

Bei den betrachteten Standarddatensätzen führt das Polynom zweiten Grades nicht zu brauchbaren Ergebnissen in der Anpassung. Selbst wenn nur ein Teil der Meßpunkte betrachtet wird, bleibt das Ergebnis unbefriedigend (Abb. 4.2).

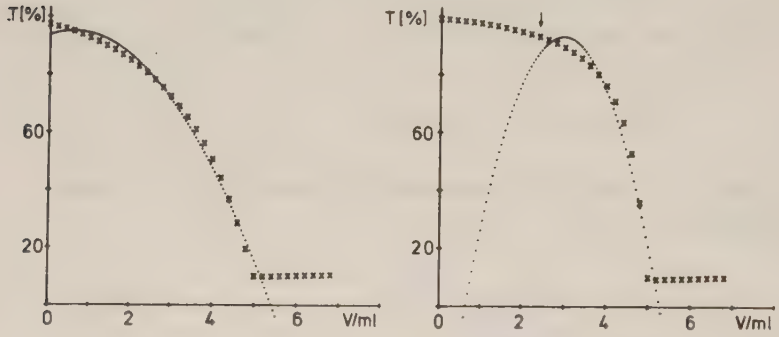


Abb. 4.2:
Ausgleich der Datensätze C (links) und D durch ein Polynom 2. Grades. Im Beispiel D wird nur ein Teil der Meßpunkte zum Ausgleich herangezogen; der Pfeil zeigt den Beginn des Ausgleichs an.

Polynome höheren Grades lassen sich zum Ausgleich der Datensätze A - C (Abb. 4.3) gut verwenden. Untersucht sind Polynome 3. bis 12. Grades. Zum Ausgleich herangezogen wurden anschließend nur Polynome 3. bis max. 8. Grades.

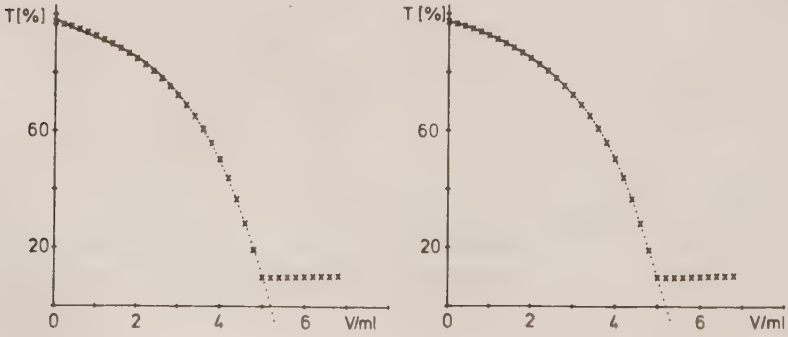


Abb. 4.3:
Ausgleich des Datensatzes C mit einem Polynom 3. Grades (links) und 7. Grades

Datensatz D kann nur noch eingeschränkt von den ganzrationalen Funktionen höheren Grades als sinnvoll approximiert angesehen werden. Hierbei zeigt das Polynom siebten Grades das beste Ergebnis (Abb. 4.4).

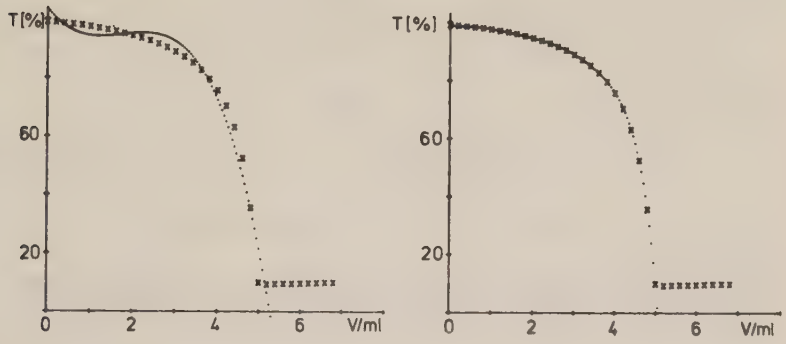


Abb. 4.4:
Ausgleich von Datensatz D mit einem Polynom 3. Grades (links); hier zeigt sich das Durchschwingen der Ausgleichsfunktion. Rechts ist der Ausgleich des gleichen Datensatzes durch ein Polynom 7. Grades dargestellt.

Der Ausgleich steilerer Kurven führt mit Polynomen nicht mehr zu sinnvollen Ergebnissen (Abb. 4.5), da Polynome höheren Grades bei diesen Kurven durchschwingen.

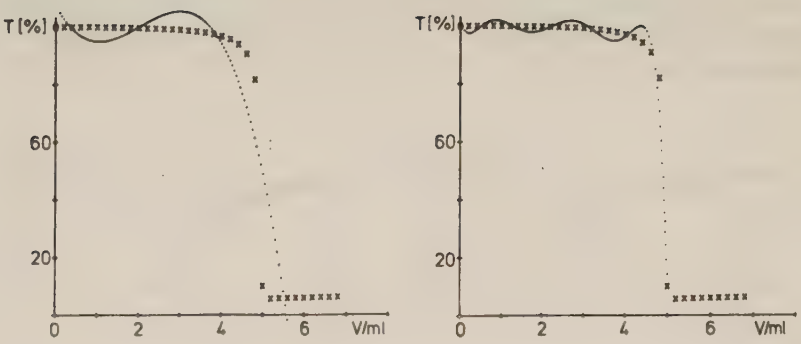


Abb. 4.5:
Das Beispiel des Datensatzes F zeigt, das sich Polynome zum Ausgleich derartiger Kurven nicht mehr eignen. (links: Polynom 3. Grades; rechts: Polynom 7. Grades)

4.2 Gebrochenrationale Funktionen

Der Quotient zweier ganzrationaler Funktionen stellt eine gebrochenrationale Funktion dar. Man unterscheidet zwischen echt gebrochenrationalen Funktionen - hier ist der Grad des Zählerpolynoms kleiner als der Grad des Nennerpolynoms - und unecht gebrochenrationalen Funktionen.

Zu untersuchen ist, ob sich gebrochenrationale Funktionen besser, d. h. auch bei steileren Titrationskurven (Datensätze D bis F), zum Ausgleich der Meßwerte eignen als Polynome. Es werden sowohl echt gebrochenrationale Funktionen als auch unecht gebrochenrationale Funktionen auf ihre Eignung als Approximationsmodell untersucht.

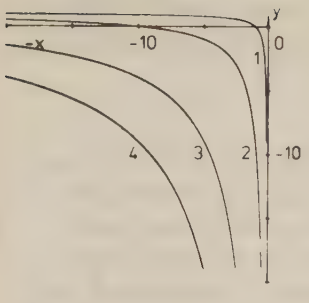


Abb. 4.6.:

Graphische Darstellung der unecht gebrochenrationalen Funktion 1. Grades $y = \frac{x + a}{x}$

die nach entsprechender Transformation zum Ausgleich herangezogen werden kann.

1. a = 1 2. a = 10
3. a = 50 4. a = 100

4.2.1 Echt gebrochenrationale Funktionen

Untersuchungen an den Modellfunktionen (Datensätze A - F) haben gezeigt, daß echt gebrochenrationale Funktionen nicht in dem gewünschten Ausmaß an die Meßpunkte anzupassen sind.

4.2.2 Unecht gebrochenrationale Funktionen

Im Rahmen der Arbeit sind Funktionen 1., 2. oder 3. Grades untersucht worden. Der allgemeine Funktionsansatz lautet

$$y = \frac{a_1 + a_2 x + \ldots + a_n x^{n-1} + a_{n+1} x^n}{b_1 + b_2 x + \ldots + b_n x^{n-1} + x^n} \qquad (4\ 2).$$

Die Anzahl der Parameter, die für den Ausgleich benötigt werden, ergibt sich zu 2n-1, wobei n den Grad der Funktion darstellt.

Der Ausgleich wird durchgeführt über die Minimierung der Fehlerquadratsumme S. Am Beispiel der Funktion zweiten Grades [39] gilt dann:

$$S = \Sigma \left(\frac{a_1 + a_2 x + a_3 x^2}{b_1 + b_2 x + x^2} - y \right)^2 \stackrel{!}{=} MIN \qquad (4\ 3)$$

Der Schnittpunkt der Ausgleichskurve mit dem zweiten Teil der Titrationskurve, der wieder im einfachsten Fall als Gerade approximiert werden kann, ergibt den gesuchten Endpunkt der Titration.

Eine explizite Bestimmung des Endpunktes durch Gleichsetzung der Bestimmungsgleichungen der beiden Ausgleichsfunktionen ist nur beim Ausgleich mit gebrochenrationalen Funktionen ersten Grades möglich. Bei höheren Ausgleichsfunktionen erhält man auch für die Schnittpunktbestimmung Gleichungen höheren Grades, die sich nicht mehr ohne weiteres lösen lassen.

In diesem Fall kann die Schnittpunktbestimmung iterativ mittels Intervallschachtelung erfolgen.

Vor der Extrapolation der gebrochenrationalen Funktion über den Ausgleichsbereich hinaus, ist zu untersuchen, ob die Funktion im Extrapolationsbereich Extremwerte besitzt, da sich nur bei Nichtvorhandensein von Extrema eine eindeutige Endpunktbestimmung durchführen läßt.

Weiterhin ist zu überprüfen, ob das Nennerpolynom im Ausgleichs- oder Extrapolationsbereich Nullstellen besitzt, da die Ausgleichsfunktion für diesen Bereich nicht definiert ist.

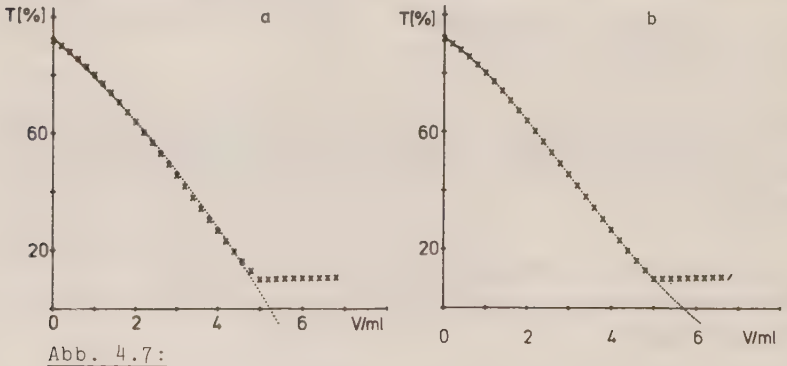


Abb. 4.7:

Ausgleich von Datensatz B mit gebrochenrationalen Funktionen.
a) 1. Grades b) 2. Grades
Die Funktion 2. Grades paßt sich den Meßwerten sehr gut an.

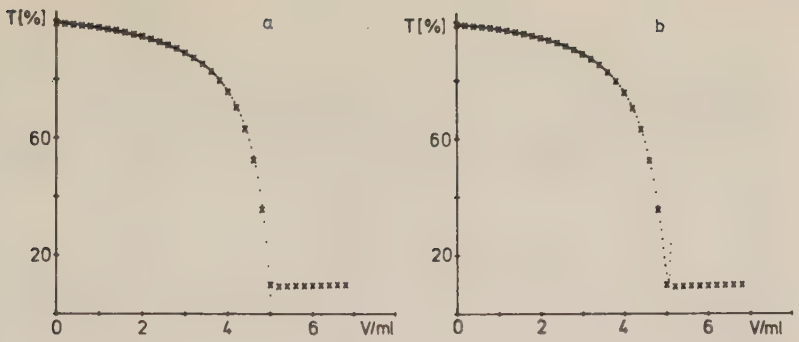


Abb. 4.8:

Ausgleich von Datensatz D mit gebrochenrationalen Funktionen.
a) 1. Grades b) 2. Grades
Die Funktion 2. Grades durchläuft im Extrapolationsbereich für den Schnittpunkt mit der Geraden ein Minimum.

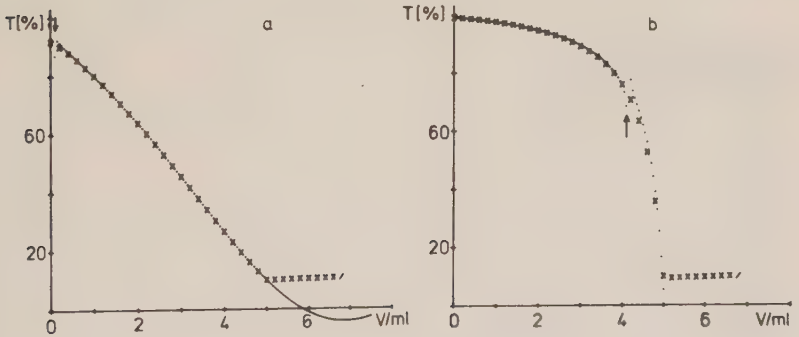


Abb. 4.9:

Ausgleich mit gebrochenrationaler Funktion 3. Grades.
a) Datensatz B b) Datensatz D
Die Pfeile geben die Nullstellen des Nennerpolynoms an, die Funktion ist an diesen Punkten nicht definiert.

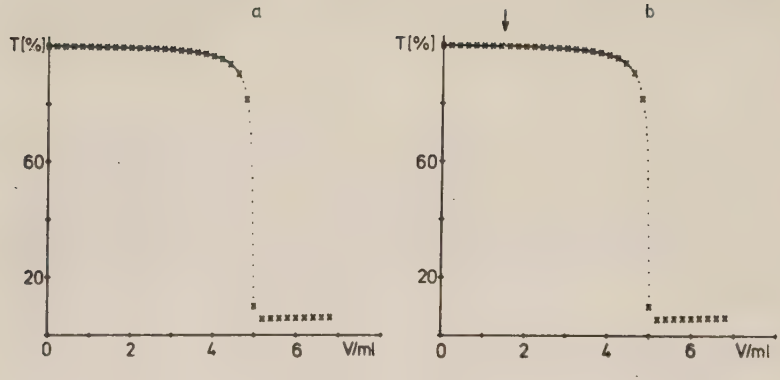


Abb. 4.10:

Ausgleich von Datensatz F mit gebrochenrationalen Funktionen.
a) 1. Grades b) 2. Grades
Die Pfeile geben die Nullstellen des Nennerpolynoms an.

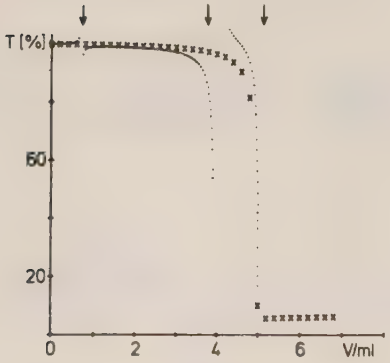


Abb. 4.11:

Ausgleich von Datensatz F mit gebrochenrationaler Funktion 3. Grades. Der Ausgleich ist nicht mehr sinnvoll durchzuführen aufgrund der zahlreichen Nullstellen des Nenners (Pfeile).

4.3 Ergebnis

Die Polynomapproximation zeigt für verschiedene Datensätze gute Ergebnisse, doch führt der Versuch, steile kolorimetrische Titrationen mittels Polynomen ausgleichen zu wollen, nicht zu brauchbaren Resultaten.

Bei der Verwendung unecht gebrochenrationaler Funktion lassen sich grundsätzlich auch steilere Kurven anpassen. Die Bestimmung des Endpunktes als Schnittpunkt zwischen Ausgleichsgerade und gebrochenrationaler Funktion ist aber nicht immer möglich, da die Funktion häufig Extremwerte im Extrapolationsbereich besitzt. Ebenso verhindern die Nullstellen des Nenners der Funktion einen universellen Einsatz der vorgestellten gebrochenrationalen Funktionen zur Auswertung kolorimetrischer Titrationen.

5 KEGELSCHNITT ALS MODELLFUNKTION

Theoretisch führt die graphische Darstellung der unecht gebrochenrationalen Funktion ersten Grades zu einer Hyperbel (Kap. 4.2.2) [54,55]. Es wird untersucht, wie sich die Hyperbel - in der erweiterten Form der allgemeinen Kegelschnittgleichung - zur Approximation des gekrümmten Astes kolorimetrischer Titrationskurven eignet.

5.1 Funktionsansatz

Die allgemeine Kegelschnittgleichung lautet

$$F(x,y) = Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0 \qquad (5.1)$$

worin A, B, C, D, E, F beliebige reelle Koeffizienten bedeuten Die Art der entstehenden Kurve hängt von den Werten der Koeffizienten ab.

B bestimmt die Lage der Achsen des Kegelschnitts im Koordinatensystem. Ist B = 0, so verlaufen die Achsen des Kegelschnitts parallel zu den Koordinatenachsen. Der Einfluß der Größen der übrigen Koeffizienten ergibt sich aus Tab. 5.1[56].

Um den Funktionsansatz mathematisch behandeln zu können (es würde ein homogenes lineares Gleichungssystem resultieren) wird o. B. d. A. der Koeffizient F mit dem Wert -1 festgelegt. Gl. (5.1), dividiert durch den konstanten Faktor -F, geht damit über in Gl. (5.2), wobei die Koeffizienten folgendermaßen definiert sind

$$a = -\frac{A}{F} \quad b = -\frac{B}{F} \quad c = -\frac{C}{F} \quad d = -\frac{D}{F} \quad e = -\frac{E}{F}$$

$$f(x,y) = ax^2 + bxy + cy^2 + dx + ey - 1 = 0 \qquad (5.2)$$

Diese Formulierung des Ansatzmodells läßt sich bei der nachfolgenden Auswertung als inhomogenes lineares Gleichungssystem behandeln.

$AC \neq 0$	$N = \frac{D^2}{A} + \frac{E^2}{C} - F$		
	$N > 0$	$A > 0\ C > 0$	Ellipse
		$A < 0\ C < 0$	keine reelle Kurve
		$AC < 0$	Hyperbel
	$N = 0$	$AC > 0$	Punkt
		$AC < 0$	Paar sich schneidender Geraden
	$N < 0$	$A > 0, C > 0$	keine reelle Kurve
		$A < 0, C < 0$	Ellipse
		$AC < 0$	Hyperbel
$AC = 0$	$A = 0, C \neq 0$	$D \neq 0$	Parabel
		$D = 0$	Paar paralleler Geraden, die zusammenfallen, wenn $E^2 - FC = 0$
	$A \neq 0, C = 0$	$E \neq 0$	Parabel
		$E = 0$	Paar paralleler Geraden, die zusammenfallen, wenn $D^2 - FA = 0$
	$A = 0, C = 0$	nicht $D = E = 0$	Gerade

Tab. 5.1:
Diskussion der allgemeinen Kegelschnittgleichung (5.1) [56].

$$F(x,y) = Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0$$

Zwischen den Parametern a, b, c, d und e besteht ein linearer Zusammenhang. Die Meßwerte werden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme S ausgeglichen.

$$S = \Sigma (ax^2 + bxy + cy^2 + dx + ey - 1)^2 \stackrel{!}{=} MIN \qquad (5.3)$$

Durch Nullsetzen der partiellen ersten Ableitungen der Fehlerquadratsumme nach den einzelnen Parametern gelangt man zu dem Gleichungssystem

$$
\begin{aligned}
a\Sigma x^4 + b\Sigma x^3y + c\Sigma x^2y^2 + d\Sigma x^3 + e\Sigma x^2y &= \Sigma\, x^2 \\
a\Sigma x^3y + b\Sigma x^2y^2 + c\Sigma x\,y^3 + d\Sigma x^2y + e\Sigma x\,y^2 &= \Sigma\, xy \\
a\Sigma x^2y^2 + b\Sigma x\,y^3 + c\Sigma y^4 + d\Sigma x\,y^2 + e\Sigma y^3 &= \Sigma\, y^2 \\
a\Sigma x^3 + b\Sigma x^2y + c\Sigma x\,y^2 + d\Sigma x^2 + e\Sigma x\,y &= \Sigma\, x \\
a\Sigma x^2y + b\Sigma x\,y^2 + c\Sigma y^2 + d\Sigma x\,y + e\Sigma y^2 &= \Sigma\, y
\end{aligned}
\qquad (5.4)
$$

bzw. in Matrixschreibweise:

$$\mathfrak{A}\mathfrak{X} = \mathfrak{B} \qquad (5.5)$$

mit den Matrizen

$$\mathfrak{B} = \begin{pmatrix} \Sigma\, x^2 \\ \Sigma\, xy \\ \Sigma\, y^2 \\ \Sigma\, x \\ \Sigma\, y \end{pmatrix} \qquad (5.6)$$

$$\mathfrak{X} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{pmatrix} \qquad (5.7)$$

$$\mathfrak{A} = \begin{pmatrix} \Sigma x^4 & \Sigma x^3y & \Sigma x^2y^2 & \Sigma x^3 & \Sigma x^2y \\ \Sigma x^3y & \Sigma x^2y^2 & \Sigma x\,y^3 & \Sigma x^2y & \Sigma x\,y^2 \\ \Sigma x^2y^2 & \Sigma x\,y^3 & \Sigma y^4 & \Sigma x\,y^2 & \Sigma y^3 \\ \Sigma x^3 & \Sigma x^2y & \Sigma x\,y^2 & \Sigma x^2 & \Sigma x\,y \\ \Sigma x^2y & \Sigma x\,y^2 & \Sigma y^2 & \Sigma x\,y & \Sigma y^2 \end{pmatrix} \qquad (5.8)$$

Die Lösung des Gleichungssystems, die mittels des GAUSSschen Eliminations-Verfahrens durchgeführt wird, führt zu den einzelnen für den Ausgleich benötigten Parameterwerten.

Da die Kegelschnittgleichung (Gl. 5.2) eine quadratische Gleichung in y ist, erhält man durch Auflösung nach y zwei Lösungen.

$$f(x,y) = ax^2 + bxy + cy^2 + dx + ey - 1 = 0 \qquad (5.2)$$

$$y_{1,2} = \frac{-(bx+e) \pm \sqrt{(bx+e)^2 - 4c(ax^2+dx-1)}}{2c} \qquad (5.9)$$

Es muß im Einzelfall untersucht werden, welche Lösung für den Ausgleich sinnvoll ist.

Die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Meßpunkt und dem zugehörigen y-Wert wird für jede Lösung der Kegelschnittgleichung (positives bzw. negatives Vorzeichen des Wurzelausdruckes in Gl.(5.9)) gebildet und verglichen. Der kleinere Wert dieser Abweichungen führt zu der sinnvollen Lösung des Ausgleichsproblems.

5.2 Endpunkt der Titration

Der Endpunkt (V_E) der Titration ergibt sich als Schnittpunkt des ausgleichenden Kegelschnitts (Gl. 5.2) mit der Ausgleichsgeraden des zweiten Astes der Titrationskurve

$$y = mx + s \qquad (5.10)$$

Der Schnittpunkt bestimmt sich durch Einsetzen von Gl. (5.10) in Gl. (5.2)

$$ax^2 + bx(mx+s) + c(mx+s)^2 + dx + e(mx+s) - 1 = 0 \qquad (5.11)$$

Als quadratische Gleichung in x zusammengefaßt ergibt sich

$$x^2(a + bm + cm^2) + x(bs + 2cms + d + em) + (cs^2 + es - 1) = 0 \qquad (5.12)$$

$$x_{1,2} = \frac{-(bs+2cms+d+em) \pm \sqrt{(bs+2cms+d+em)^2 - 4(a+bm+cm^2)(cs^2+es-1)}}{2(a+bm+cm^2)} \qquad (5.13)$$

Hierbei muß wegen der Zweideutigkeit der Lösung wieder untersucht werden, welcher Punkt x als Endpunkt der Titration zutrifft.

5.3 Ergebnis

Der Kegelschnitt bringt beim Ausgleich der Meßwerte kolorimetrischer Titrationskurven die besten Ergebnisse von allen untersuchten Funktionen. Lediglich bei der Anpassung von Datensatz B - dem Beispiel einer sehr flachen Titrationskurve - ist die Kegelschnittapproximation nicht immer optimal. Bei Kurven dieser Form sollte mit rationalen Funktionen ausgeglichen werden, wobei die Polynome den gebrochenrationalen Funktionen vorzuziehen sind wegen des geringeren Aufwands an Rechenzeit. Die folgenden Abbildungen zeigen den Kegelschnittausgleich an den Standarddatensätzen A - F.

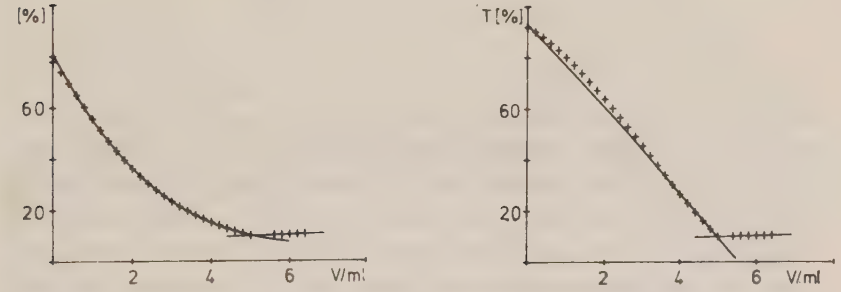


Abb. 5.1:
Kegelschnittausgleich der Datensätze A (links) und B

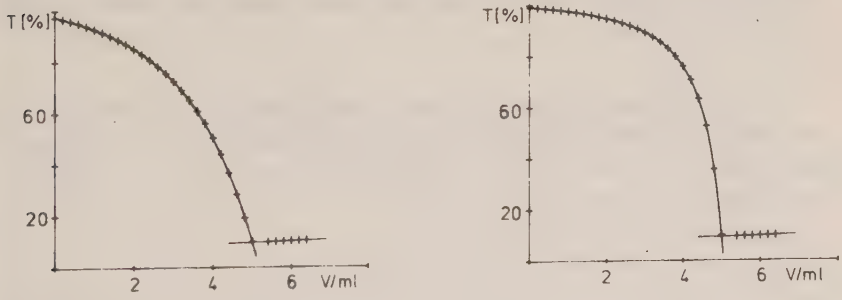


Abb. 5.2:
Kegelschnittausgleich der Datensätze C (links) und D

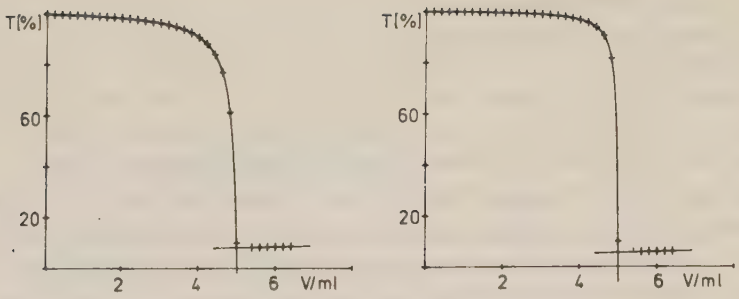


Abb. 5.3:
Kegelschnittausgleich der Datensätze E (links) und F

Gegenüber der Polynomapproximation bietet sich die gute Anpassung auch sehr steiler Titrationskurven und gegenüber dem Ausgleich mit gebrochenrationalen Funktionen eine problemlosere Handhabung. Neben der guten Anpassung stellt die kurze Rechenzeit (im Vergleich mit der iterativen Parameterbestimmung bei der Approximation mit Exponentialfunktionen und gebrochenrationalen Funktionen) den größten Vorteil des Kegelschnittausgleichs dar. So liegt auch die Verwendung dieses Auswerteverfahrens in der on-line-Auswertung kolorimetrischer Titrationen nahe.

Im folgenden Kapitel sollen die Genauigkeit der Endpunktbestimmung als Schnittpunkt zwischen Ausgleichskegelschnitt und - gerade untersucht und die Bedingungen für eine optimale Anpassung herausgefunden werden.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Schnittpunktes S_x

$$S_x = \frac{-(bs+2cms+d+em)+\sqrt{(bs+2cms+d+em)^2-4(a+bm+cm^2)(cs^2+es-1)}}{2(a+bm+cm^2)}$$

zwischen dem Ausgleichskegelschnitt und der Geraden bestimmt sich nach dem GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetz [57]

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^{P}\left(\frac{\delta f}{\delta p_i}\right)^2\sigma_{p_i}^2 = \left(\frac{\delta f}{\delta p_1}\right)^2\sigma_{p_1}^2+\left(\frac{\delta f}{\delta p_2}\right)^2\sigma_{p_2}^2+\ldots+\left(\frac{\delta f}{\delta p_P}\right)^2\sigma_{p_P} \quad . \quad (6.1)$$

Die Parameter p_i, $i = 1, \ldots, P$ entsprechen den Variablen a,b, ..., s des Schnittpunktes $S_x = f(a, b, c, d, e, m, s)$, so daß Gl. (6.1) für diesen Fall konkret

$$\sigma_{S_x} = \left(\frac{\delta S_x}{\delta a}\right)^2\sigma_a^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta b}\right)^2\sigma_b^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta c}\right)^2\sigma_c^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta d}\right)^2\sigma_d^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta e}\right)^2\sigma_e^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta m}\right)^2\sigma_m^2+\left(\frac{\delta S_x}{\delta s}\right)^2\sigma_s^2 \quad (6.2)$$

lautet.

$\sigma_a^2, \sigma_b^2, \sigma_c^2 \ldots$ bestimmen sich als Produkt aus der durch die n-5 Freiheitsgerade dividierten Fehlerquadratsumme (Gl. 5.3) mit den Hauptdiagonalelementen der inversen Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}^{-1}$ zu Gl. (5.8) [58].

$$S = \Sigma(ax^2+bxy+cy^2+dx+ey-1)^2 \stackrel{!}{=} MIN \quad (5.3)$$

σ_m^2 und σ_s^2 bestimmen sich analog aus den entsprechenden Ausdrücken für die Gerade.

Die partiellen ersten Ableitungen der Funktion des Schnittpunktes S_x nach den einzelnen Parametern ergeben

$$\frac{\delta S_x}{\delta a} = \frac{1}{2}\left(\frac{A}{B^2} - \frac{6BC - A^2}{B^2\sqrt{A^2 - 4BC}}\right)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta b} = \frac{1}{2}\left(\frac{(As - 2Cm)B - m(A^2 - 4BC)}{B^2\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{Bs - Am}{B^2}\right)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta c} = \frac{1}{2}\left(\frac{2B(Ams - Cm^2 - Bs^2) - m^2(A^2 - 4Bc)}{B^2\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{2Bms - Am^2}{B^2}\right)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta d} = \frac{1}{2}\left(\frac{A}{B\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{1}{B}\right) \qquad (6.3)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta e} = \frac{1}{2}\left(\frac{Am - 2Bs}{B\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{m}{B}\right)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta m} = \frac{1}{2}\left(\frac{B[A(2cs + e) - 2C(b + 2cm)] - (A^2 + 4BC)(b + 2cm)}{B\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{B(2cs + e) - A(b + 2cm)}{B^2}\right)$$

$$\frac{\delta S_x}{\delta s} = \frac{1}{2}\left(\frac{A(b + 2cm) - 2B(2cs + e)}{B\sqrt{A^2 - 4BC}} - \frac{b + 2cm}{B}\right)$$

Hierbei haben A, B und C folgende Bedeutung

$A = bs + 2cms + d + em$
$B = a + bm + cm^2$
$C = cs^2 + es - 1$

6.1 Fehler - Modellrechnungen

Es sind Modellrechnungen, wiederum auf theoretischen Titrationskurven basierend, durchgeführt worden, um die optimalen Bedingungen für die Approximation der Meßunkte zu erzielen.

Folgende Parameter sind systematisch variiert worden:

a. Volumeninkrement dV für den gekrümmten Teil der Titrationskurve (dV = 0.2 ml, 0.1 ml, 0.05 ml, 0.02 ml)

b. Ausgleichsbereich des gekrümmten Astes der Titrationskurve (Beginn des Ausgleichs bei 0.0, 0.2, ..., 2.2, 2.4 ml bei einem theoretischen Endpunkt, der zwischen 4.00-dV ml und 4.00 ml liegt)

c. Ausgleichsbereich der Geraden
(zwischen 2 und 8 Meßpunkten bei festem Inkrement dV = 0.2 ml; Bereich: 4.4 - 5.8 ml bis 5.4 - 5.8 ml)

d. Lage des Endpunktes in Abhängigkeit vom Titrationspunkt (TP)
(V_E = TP; V_E = TP + dV/4; V_E = TP + dV/2; V_E = TP + 3dV/4; V_E = TP + dV)

e. Steilheit und Form der Titrationskurve
Bei dieser Fehler-Modellrechnung sind die Standarddatensätze um einige weitere Beispiele ergänzt worden.

6.2 Ergebnisse der Fehlerrechnung

Bei den Abbildungen zeigen die unteren Wertegruppen den Fehlerbereich für den Ausgleich der Geraden mit 3 Punkten, während die oberen Werte für einen Auswertebereich mit 8 Meßpunkten stehen. Punktierte Linien geben an, daß nicht alle Ausgleichskurven zu reellen Lösungen geführt haben. Auf der Abszisse ist das Volumen des Ausgleichsbeginns aufgetragen, während die Ordinate den prozentualen Fehler im Schnittpunkt S_x der beiden Ausgleichskurven angibt.

Die relative Lage des Endpunktes zum letzten für die Auswertung herangezogenen Meßpunkt ist von großer Bedeutung für den Fehler im Schnittpunkt der beiden Approximationskurven. Bei

großem dV (= 0.2 ml) und Titrationskurven mit starker Krümmung (Abb. 6.2) kann der Fehler Größenordnungen von 10^5% (bezogen auf den Endpunkt) annehmen (Abb. 6.1). Dies sind Größenordnungen, die eine sinnvolle Auswertung mit konstanten Inkrementen nicht mehr zulassen. Reduziert man dV auf 0.05 ml, so bewegen sich die Fehler nur noch um 10^{-1}% und die Lage des Endpunktes zum Meßpunkt hat keinen Einfluß mehr. Eine weitere Verringerung von dV (= 0.02 ml) ist nicht sinnvoll, da der Fehler sich nicht mehr weiter verringert.

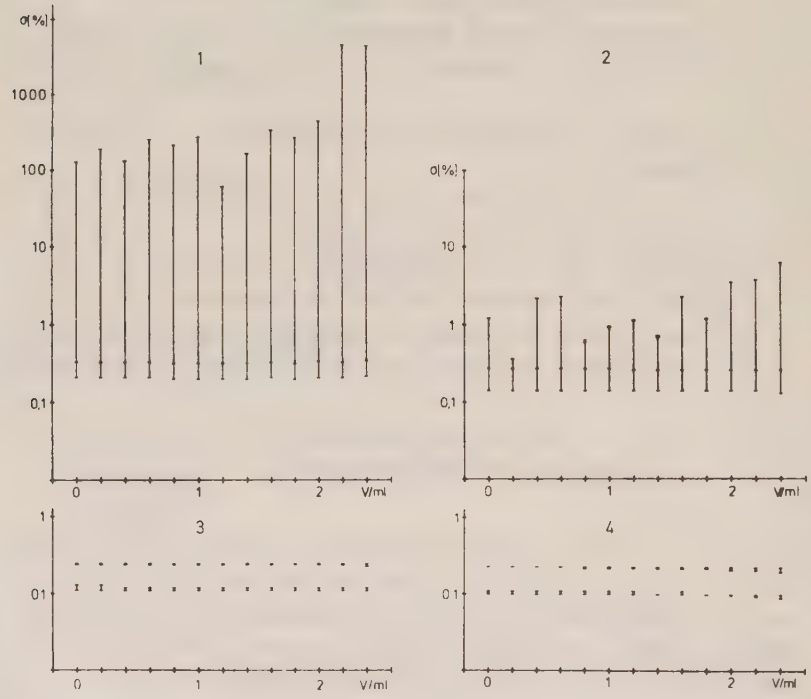


Abb. 6.1:

Einfluß des Inkrements auf den Fehler im Schnittpunkt S_x von Gerade und Kegelschnitt bei sehr steilen Kurven. (pK_a = 6.0, pK_a = 9.0)

1. dV = 0.2 ml 2. dV = 0.1 ml
3. dV = 0.05 ml 4. dV = 0.02 ml

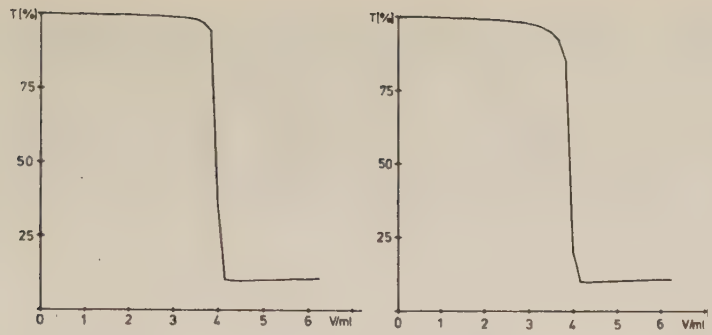


Abb. 6.2:

Form der Titrationskurven zu den Fehlerdiagrammen Abb. 6.1 (links) und Abb. 6.3

Die Kurvenform beeinflußt den Fehler, der durch die relative Lage des Endpunktes zur Stützstelle entstehen kann. Wie oben bereits gezeigt, macht der maximale Fehler in Abb. (6.1) mehr als 1000% aus. Bei günstigerer Lage des Meßpunktes zum Endpunkt beträgt der Fehler unter 1%. Der Fehler bei der nur unwesentlichen flacheren Titrationskurve (Abb. 6.2) liegt bei gleichem Inkrement (dV = 0.2 ml) zwischen 0,36 und 29%. Die Differenz macht also nur noch weniger als zwei Zehnerpotenzen aus. Bei dV = 0.1 ml (Abb. 6.3) ist der Fehler bereits praktisch unabhängig von der Lage des Endpunktes zum Meßpunkt.

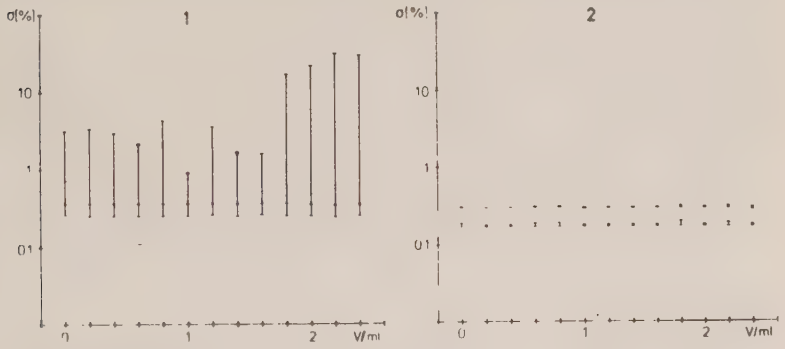


Abb. 6.3:

Einfluß der Kurvenform auf die Fehlergröße im Vergleich zu Diagramm 6.1 (pK_a = 6.0, pK_{In} = 8.5)

1. dV = 0.2 ml 2. dV = 0.1 ml

Der Ausgleichsbereich des Kegelschnitts hat auf die Größe des Fehlers außer bei flachen Titrationskurven keinen großen Einfluß. Dafür hat bei diesen Kurven die Größe der dV keinen Einfluß auf die Fehlergröße. Die relative Lage des Endpunktes ist nur in dem Bereich relevant, der aufgrund seines größeren Fehlers für die Auswertung nicht herangezogen wird (Abb. 6.4).

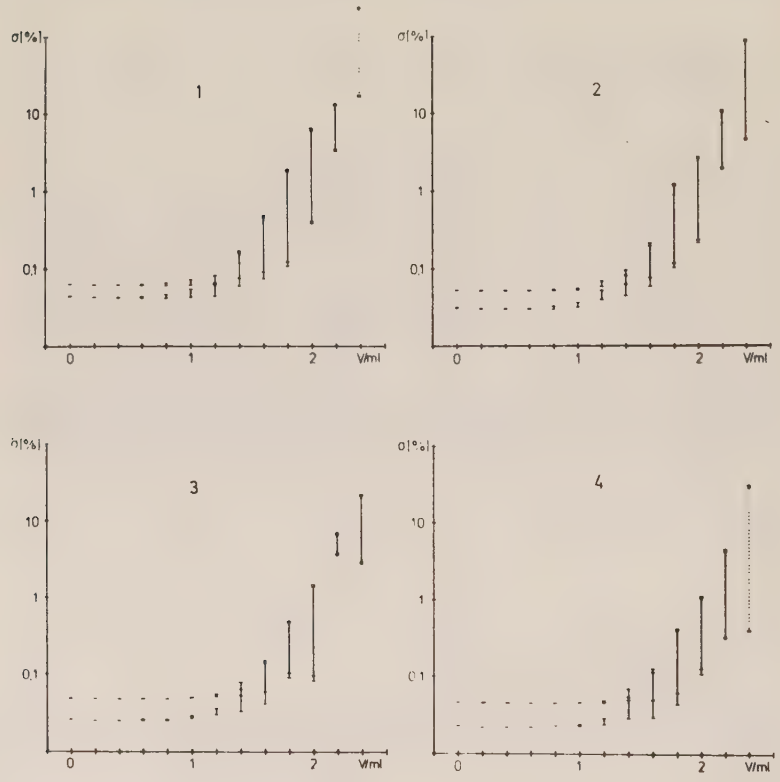


Abb. 6.4:

Einfluß des Ausgleichsbereichs auf die Fehlergröße (pK_a = 6.0, pK_{In} = 6.5)

1. dV = 0.2 ml 2. dV = 0.1 ml
3. dV = 0.05 ml 4. dV = 0.02 ml

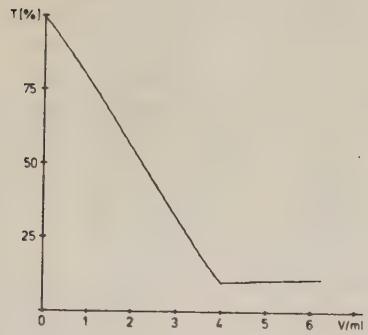


Abb. 6.5:
Form der Titrationskurve zum Fehlerdiagramm 6.4

Rechnungen mit fehlerbehafteten Titrationsdaten führen zu gleichartigen Ergebnissen. Als Fehler sind zufallsverteilte Fehler in der Größenordnung von maximal ± 1 mV bei einem Meßbereich von 100 mV angesetzt worden.

In den Tabellen 6.1 bis 6.3 sind die Daten, die den Fehlerdiagrammen zu Grunde liegen, für jeweils drei verschiedene Ausgleichsbereiche aufgelistet. Es sind die Fehler im Schnittpunkt S_x, sowie die prozentualen Abweichungen zu den theoretischen Titrationsendpunkten erfaßt. Die fünf Zeilenpaare geben die Fehler für die unterschiedlichen Lagen des Endpunktes zu den Titrationspunkten an (V_E = TP, V_E = TP + dV/4, ..., V_E = TP + dV), während innerhalb dieser Zeilenpaare die Ergebnisse für verschiedene Ausgleichsbereiche der Geraden stehen (oben: Geradenausgleich für 8, unten: Ausgleich für 3 Meßpunkte).

	0.0 ml - 3.8 ml		1.0 ml - 3.8 ml		2.0 ml - 3.8 ml	
	Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]
1	0.327 E+0	0.07	0.319 E+0	0.07	0.338 E+0	0.07
	0.208 E+0	0.07	0.202 E+0	0.07	0.214 E+0	0.07
2	0.379 E+0	-0.02	0.355 E+0	-0.17	0.844 E+0	-0.17
	0.276 E+0	-0.02	0.239 E+0	-0.17	0.801 E+0	-0.16
3	0.546 E+1	-0.60	0.280 E+1	-0.89	0.929 E+1	-0.04
	0.544 E+1	-0.60	0.279 E+1	-0.89	0.926 E+1	-0.04
4	0.265 E+2	0.79	0.206 E+2	-0.10	0.536 E+2	-1.08
	0.264 E+2	0.79	0.206 E+2	-0.10	0.537 E+2	-1.08
5	0.128 E+3	1.88	0.274 E+3	3.48	0.450 E+3	-2.33
	0.128 E+3	1.88	0.273 E+3	3.49	0.451 E+3	-2.33
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 9.0		dV = 0.2 ml	
1	0.268 E+0	0.07	0.267 E+0	0.07	0.262 E+0	0.07
	0.140 E+0	0.07	0.139 E+0	0.07	0.136 E+0	0.07
2	0.267 E+0	-0.08	0.270 E+0	-0.11	0.265 E+0	-0.08
	0.139 E+0	-0.08	0.140 E+0	-0.10	0.137 E+0	-0.08
3	0.286 E+0	-0.05	0.280 E+0	-0.13	0.284 E+0	-0.13
	0.171 E+0	-0.05	0.157 E+0	-0.13	0.161 E+0	-0.13
4	0.304 E+0	-0.12	0.418 E+0	0.04	0.451 E+0	-0.03
	0.195 E+0	-0.12	0.348 E+0	0.04	0.386 E+0	-0.03
5	0.124 E+1	-0.03	0.965 E+0	0.00	0.357 E+1	-0.21
	0.121 E+1	-0.03	0.933 E+0	0.00	0.355 E+1	-0.21
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 9.0		dV = 0.1 ml	
1	0.242 E+0	0.08	0.242 E+0	0.07	0.238 E+0	0.08
	0.115 E+0	0.08	0.116 E+0	0.08	0.113 E+0	0.08
2	0.244 E+0	-0.06	0.243 E+0	-0.06	0.240 E+0	-0.05
	0.114 E+0	-0.06	0.114 E+0	-0.06	0.112 E+0	-0.05
3	0.243 E+0	-0.10	0.241 E+0	-0.08	0.238 E+0	-0.08
	0.115 E+0	-0.10	0.113 E+0	-0.08	0.112 E+0	-0.08
4	0.250 E+0	-0.11	0.247 E+0	-0.08	0.247 E+0	-0.10
	0.124 E+0	-0.11	0.122 E+0	-0.08	0.121 E+0	-0.10
5	0.251 E+0	-0.12	0.247 E+0	-0.07	0.251 E+0	-0.13
	0.126 E+0	-0.12	0.122 E+0	-0.07	0.126 E+0	-0.13
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 9.0		dV = 0.05 ml	

Tab. 6.1:

Fehlertabelle zu Abb. 6.1

	0.0 ml - 3.8 ml		1.0 ml - 3.8 ml		2.0 ml - 3.8 ml	
	Fehler %	Abw. %	Fehler %	Abw. %	Fehler %	Abw. %
1	0.359 E+0	0.09	0.358 E+0	0.10	0.354 E+0	0.10
	0.255 E+0	0.10	0.254 E+0	0.10	0.251 E+0	0.10
2	0.359 E+0	-0.16	0.360 E+0	-0.18	0.347 E+0	-0.08
	0.257 E+0	-0.16	0.257 E+0	-0.17	0.247 E+0	-0.08
3	0.374 E+0	-0.30	0.367 E+0	-0.08	0.440 E+0	-0.27
	0.275 E+0	-0.30	0.268 E+0	-0.07	0.362 E+0	-0.27
4	0.482 E+0	-0.64	0.920 E+0	-0.02	0.234 E+1	-0.09
	0.407 E+0	-0.64	0.884 E+0	-0.02	0.233 E+1	-0.09
5	0.321 E+1	-0.83	0.911 E+0	-0.27	0.214 E+2	-0.32
	0.320 E+1	-0.83	0.873 E+0	-0.27	0.214 E+2	-0.32
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 8.5		dV = 0.2 ml	
1	0.297 E+0	0.10	0.295 E+0	0.10	0.294 E+0	0.10
	0.173 E+0	0.10	0.172 E+0	0.10	0.171 E+0	0.10
2	0.298 E+0	-0.09	0.296 E+0	-0.08	0.296 E+0	-0.08
	0.174 E+0	-0.09	0.173 E+0	-0.08	0.172 E+0	-0.08
3	0.298 E+0	-0.16	0.295 E+0	-0.12	0.294 E+0	-0.11
	0.174 E+0	-0.15	0.172 E+0	-0.11	0.171 E+0	-0.11
4	0.298 E+0	-0.16	0.297 E+0	-0.14	0.296 E+0	-0.14
	0.175 E+0	-0.16	0.174 E+0	-0.14	0.173 E+0	-0.14
5	0.305 E+0	-0.24	0.299 E+0	-0.10	0.302 E+0	-0.16
	0.187 E+0	-0.24	0.181 E+0	-0.10	0.180 E+0	-0.16
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 8.5		dV = 0.1 ml	
1	0.270 E+0	0.10	0.268 E+0	0.10	0.259 E+0	0.10
	0.145 E+0	0.10	0.144 E+0	0.10	0.139 E+0	0.10
2	0.272 E+0	-0.04	0.270 E+0	-0.03	0.265 E+0	-0.03
	0.146 E+0	-0.03	0.145 E+0	-0.03	0.142 E+0	-0.03
3	0.272 E+0	-0.09	0.271 E+0	-0.08	0.270 E+0	-0.08
	0.146 E+0	-0.08	0.145 E+0	-0.08	0.145 E+0	-0.08
4	0.271 E+0	-0.11	0.270 E+0	-0.10	0.269 E+0	-0.10
	0.146 E+0	-0.11	0.145 E+0	-0.10	0.145 E+0	-0.10
5	0.271 E+0	-0.13	0.269 E+0	-0.11	0.271 E+0	-0.12
	0.146 E+0	-0.13	0.145 E+0	-0.11	0.146 E+0	-0.12
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 8.5		dV = 0.05 ml	

Tab. 6.2:
Fehlertabelle zu Abb. 6.3

	0.0 ml - 3.8 ml		1.0 ml - 3.8 ml		2.0 ml - 3.8 ml	
	Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]
1	0.642 E-1	1.11	0.727 E-1	0.37	0.648 E+1	-1.17
	0.443 E-1	1.62	0.551 E-1	0.85	0.612 E+1	-0.68
2	0.641 E-1	1.10	0.665 E-1	0.24	0.409 E+0	-0.79
	0.444 E-1	1.62	0.479 E-1	0.73	0.383 E+0	-0.32
3	0.639 E-1	0.97	0.658 E-1	0.06	0.557 E+0	-0.68
	0.442 E-1	1.50	0.473 E-1	0.55	0.524 E+0	-0.20
4	0.639 E-1	0.81	0.642 E-1	-0.03	0.176 E+1	-0.64
	0.447 E-1	1.33	0.457 E-1	0.47	0.166 E+1	-0.15
5	0.639 E-1	0.55	0.708 E-1	-0.26	0.307 E+1	-0.80
	0.444 E-1	1.11	0.536 E-1	0.24	0.290 E+1	-0.32
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 6.5		dV = 0.2 ml	
1	0.535 E-1	0.96	0.560 E-1	0.29	0.231 E+0	-0.68
	0.315 E-1	1.46	0.356 E-1	0.77	0.214 E+0	-0.22
2	0.534 E-1	0.98	0.547 E-1	0.16	0.765 E+0	-0.75
	0.314 E-1	1.48	0.338 E-1	0.64	0.722 E+0	-0.28
3	0.534 E-1	0.95	0.554 E-1	0.11	0.267 E+1	-0.94
	0.313 E-1	1.46	0.350 E-1	0.60	0.252 E+1	-0.46
4	0.533 E-1	0.86	0.536 E-1	0.01	0.796 E+0	-0.45
	0.314 E-1	1.37	0.326 E-1	0.49	0.751 E+0	0.00
5	0.532 E-1	0.84	0.530 E-1	0.02	0.405 E+0	-0.75
	0.313 E-1	1.36	0.317 E-1	0,50	0.380 E+0	-0.27
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 6.5		dV = 0.1 ml	
1	0.486 E-1	0.93	0.497 E-1	0.26	0.149 E+1	-0.47
	0.259 E-1	1.42	0.282 E-1	0.74	0.141 E+1	-0.03
2	0.485 E-1	0.84	0.492 E-1	0.28	0.333 E+0	-0.86
	0.258 E-1	1.33	0.276 E-1	0.76	0.312 E+0	-0.39
3	0.485 E-1	0.89	0.488 E-1	0.10	0.137 E+1	-0.47
	0.258 E-1	1.39	0.270 E-1	0.58	0.130 E+1	-0.03
4	0.485 E-1	0.83	0.498 E-1	0.25	0.810 E+0	-0.73
	0.258 E-1	1.33	0.287 E-1	0.73	0.764 E+0	-0.26
5	0.484 E-1	0.88	0.490 E-1	0.23	0.962 E-1	-0.61
	0.257 E-1	1.38	0.275 E-1	0.71	0.819 E-1	-0.15
	pK_a: 6.0		pK_{In}: 6.5		dV = 0.05 ml	

Tab. 6.3:

Fehlertabelle zu Abb. 6.4

Der Ausgleichsbereich des als Gerade approximierten hinteren Astes ist bei den untersuchten Titrationskurven von großem Einfluß auf die Güte des Ergebnisses. Abb. 6.6 zeigt, daß der Unterschied im Fehler mehr als eine Zehnerpotenz ausmachen kann. Der Geradenausgleich mit 3 Meßpunkten zeigt im allgemeinen gegenüber den anderen Rechnungen mit 4, 5, ..., 8 Meßpunkten die besten Ergebnisse.

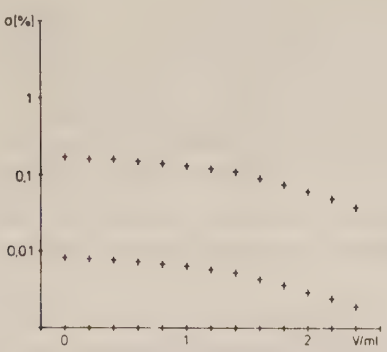


Abb. 6.6:

Einfluß des Ausgleichsbereichs der Geraden auf den Fehler im Schnittpunkt S_x. (pK_a = 8.0, pK_{In} = 10.5) $V_E \hat{=}$ TP + dV/4 bei einem Inkrement von 0.1 ml.

Tabelle 6.4 gibt die in Abb 6.6 aufgetragenen Ergebnisse für den Einfluß des Geradenausgleichs des zweiten Kurvenastes wieder. Es sind alle durchgeführten Ausgleichsbereiche der Geraden (4.4 - 5.8 ml, 4.6 - 5.8 ml, ...) aufgeführt.

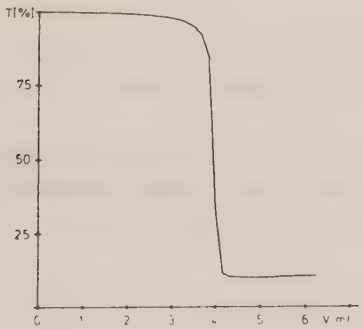


Abb. 6.7:

Form der Titrationskurve zum Fehlerdiagramm Abb. 6.6

0.0 ml - 3.8 ml		1.0 ml - 3.8 ml		2.0 ml - 3.8 ml	
Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]	Fehler [%]	Abw. [%]
0.110 E+0	0.33	0.733 E-1	0.35	0.314 E-1	0.38
0.471 E-1	0.33	0.315 E-1	0.35	0.135 E-1	0.38
0.315 E-1	0.33	0.210 E-1	0.35	0.899 E-1	0.38
0.852 E-2	0.33	0.569 E-2	0.35	0.259 E-2	0.38
0.756 E-2	0.33	0.505 E-2	0.35	0.228 E-2	0.38
0.662 E-2	0.33	0.442 E-2	0.35	0.203 E-2	0.38
pK_a: 8.0		pK_{In}: 10.5		dV = 0.1 ml	

Tab. 6.4:
Fehlertabelle zu Abb. 6.6

6.3 Konsequenz aus der Fehlerrechnung

Die vorgestellten Beispiele der Fehlerrechnung zeigen zwei wesentliche Dinge die bei der Anwendung des Kegelschnittausausgleichs zur Auswertung kolorimetrischer Titrationskurven zu beachten sind:

1. Die Größe der Titrationsschrittweite muß so gewählt werden, daß der Fehler im Schnittpunkt S_x klein ist und man somit zu exakten Aussagen über den Titrationsendpunkt gelangt.

2. Der Ausgleichsbereich für den Kegelschnitt muß so gewählt werden, daß der Fehler in S_x ein Minimum erreicht.

Die in den Tabellen 6.1 bis 6.3 zusätzlich zu den Fehlergrößen angegebenen Abweichungen des mit dem Ausgleichsverfahren gefundenen V_E vom theoretischen Endpunkt $V_{E,theor.}$ zeigen,

daß bei steilen Titrationskurven der Endpunkt genauer erreicht wird, während die Abweichungen bei flachen Kurven deutlich größer sind. Ganz steile Kurven mit großem Inkrement und ungünstiger Lage der Meßpunkte zum V_E liefern ebenfalls große Abweichungen.

Die mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungs-Rechnung gefundenen Diagramme legen nahe bei der praktischen Durchführung kolorimetrischer Titrationen, die rechnerisch ausgewertet werden sollen, mit variabler Titrationsschrittweite zu arbeiten, um bei allen anfallenden Kurven exakte Ergebnisse zu erhalten. Variable Inkremente sind deswegen vorteilhaft, weil damit im Kurvenbereich, der den besten Ausgleich ergibt, die Datendichte erhöht werden kann. Im übrigen Titrationsbereich kann mit sehr großen Inkrementen titriert werden, und man erhält dennoch sehr exakte Aussagen über den Titrationsendpunkt.

Für alle Kurventypen der Standarddatensätze hat man damit ein Titrations- und Auswerteverfahren, das sehr gute Ergebnisse liefert, ohne den Zeitbedarf für die Analyse wesentlich zu erhöhen gegenüber einer Titration mit konstanter Schrittweite.

7 VOLLAUTOMATISCHES RECHNERGESTEUERTES KOLORIMETRISCHES TITRATIONSSYSTEM

7.1 Übersicht

7.1.1 Definitionen

Gegenwärtig ist das Wort 'Automation' weit verbreitet. Es wird häufig mit ganz unterschiedlicher Bedeutung benutzt; daher soll eine kurze Definition [59] der infrage kommenden Begriffe vorangestellt werden.

Mechanisierung	=	künstliche Bewegung
Instrumentation	=	Erzeugung von Informationen
Automatisation	=	Mechanisierung, Instrumentation und Ausgabe von Ergebnissen

Hinzu kommt noch der Begriff 'Steuerung' oder auch 'Vollautomation'. Hier werden durch die bei der Analyse gewonnenen Informationen Entscheidungen zur Automatisation und Regelung der einzelnen Analysenvorgänge getroffen.

7.1.2 Vorteile automatischer Analysenmethoden

Einige Vorteile automatischer Titrationssysteme sind [60]

Präzision und Genauigkeit: Ergebnisse automatischer Systeme sind häufig wesentlich genauer, da die Maschine im Gegensatz zum Menschen nicht unter Ermüdung und Langeweile leidet. Aber auch automatische Systeme arbeiten nicht immer fehlerfrei. Hierbei sind es bei ihnen ganz typische, systematische Fehler [61].

Schnelligkeit: Automatische Systeme können, im Vergleich zu manueller Tätigkeit, wenn Probenvorbereitung und Probenwechsel ebenfalls mechanisiert sind, einen wesentlich größeren Analysendurchsatz pro Zeiteinheit bewerkstelligen. Gegebenenfalls können sie ohne jegliche Kontrolle auch nachts oder am Wochenende arbeiten.

Durchführung von sonst nicht möglichen Analysen. Automatische Systeme werden bei toxischen oder radioaktiven Materialien ohne Gefahr der Kontamination des Personals eingesetzt. Ebenso können Analysenparameter wie Zeit, Temperatur oder Einflüsse der Umgebung besser kontrolliert und konstant gehalten werden.

7.1.3 Grenzen automatischer Methoden

Obwohl die Vorteile automatischer Titrationen kaum bestritten werden, sollte man bedenken, daß

1. automatische Techniken oft schwieriger diversen Problemen angepaßt werden können;
2. Fehler und Störungen sich bei manuellen Titrationen wesentlich leichter beheben lassen. Auch können durch rechtzeitiges Eingreifen des Operateurs viele Fehler vermieden werden.
3. sich große Mengen Proben unterschiedlicher Art nur schwer sinnvoll automatisieren lassen.

Übersichten über automatische Titrationstechniken finden sich u. a. bei SVEHLA [62], HEADRIDGE [13], bei JAGNER [63], sowie bei EBEL und SEURING [61].

7.2 Datenerfassung und Rechnersteuerung

Üblicherweise arbeiten Titriergeräte mit festen, meist einstellbaren Volumeninkrementen. Ist das Meßgerät mit einem Rechner verbunden, dient dieser im allgemeinen nur zur Datenaufnahme und Auswertung, nicht aber zur Steuerung des Titrationssystems [61].

Die Entwicklung der letzten Jahre hat zu Geräten geführt, bei denen die Reagenzzugabe nach bestimmten Kriterien vorgenommen wird. So wird z. B. bei einem Endpunkttitrator die Titrationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Differenz des jeweiligen Meßpotentials zum voreingestellten Endpunktpotential sowie von der Steilheit der Titrationskurve gesteuert. Bei modernen Potentiographen regelt die Potentialdifferenz pro Volumenimpuls die Titrationsgeschwindigkeit.

Neu sind mikroprozessorgesteuerte Titriergeräte, die mit Algorithmen zur Auswertung und Steuerung potentiometrischer Titrationen programmiert worden sind. Eine Fortführung dieser Entwicklung ist die Suche nach Algorithmen zur Steuerung und Auswertung kolorimetrischer Titrationen.

7.2.1 Anforderungen an ein automatisch arbeitendes kolorimetrisches Titrationssystem

Ein automatisch arbeitendes Titrationssystem sollte folgende Eigenschaften besitzen:

1. Einfach in der Handhabung und Bedienung
2. Schnell in der Analysendurchführung
3. Den Endpunkt der Titration sicher und exakt bestimmen
4. Universell für alle anfallenden Titrationsprobleme
   - mit entsprechender Software - einsetzbar

7.2.2 Anforderungen an die verwendeten Algorithmen

Die für eine vollautomatische Steuerung kolorimetrischer Titrationen verwendeten Algorithmen sollen dem Titrationssystem ermöglichen, die in Abschnitt 7.2.1 gestellten Anforderungen zu erfüllen.

Das Approximationsmodell aus Kapitel 5, das mit Hilfe von Kegelschnittgleichungen den Ausgleich und die Endpunktsbestimmung durchführt, erfüllt diese Forderungen.

Die Titriermittelzugabe wird errechnet anhand der vorhergehenden Meßwerte in Abhängigkeit von dem vorzuwählenden Parameter für die Steilheit der Titrationskurve. Die Lage des Endpunkts sollte auf etwa 50% genau bekannt sein, um die Titrationszeit optimal zu gestalten.

Die Fehlerbetrachtung im Kapitel 6 hat gezeigt, daß die Sicherheit des Endpunktes stark abhängt vom Inkrement, von der relativen Lage des Endpunktes und der Steilheit der Kurve. Die Ergebnisse der Fehlerfortpflanzungsrechnung werden im Steuerungsprogramm in der Weise berücksichtigt, daß bei steilen Kurven zur Berechnung der Reagenzzugabe die Inkremente im letzten Abschnitt des gekrümmten Astes sehr klein (0.5 - 1% des vorgewählten voraussichtlichen Endpunktvolumens) gehalten werden. Im Bereich des als Gerade approximierten Astes und im ersten Teil des gekrümmten Astes wird in größeren Inkrementen (im allgemeinen 10% des erwartenden V_E) titriert.

7.3 Programmbeschreibung

Nach dem Start des Rechenprogramms werden alle zur Titration benötigten Parameter dem Rechner eingegeben:

- Anzahl der Titrationen.
- erwarteter Endpunkt.
- Art des zum Datentransfer eingesetzten Meßgerätes. Die Meßgeräte geben die Dezimalstellen des Meßwertes unterschiedlich an (z.B. 661 statt 66.1).
- Art der Titrationskurve. In diesem Parameter müssen die Form der Kurve (steil, flach), die Differenz zwischen Transmission vor Beginn und nach Beendigung der Titration (groß, mittel, klein) und das Vorzeichen der Differnz zweier aufeinanderfolgender Potentialwerte enthalten sein. Grundsätzlich läßt sich dieser Parameter auch durch eine Probetitration zu Beginn der Meßreihe von dem System selbst ermitteln.
- Wartezeit für Potentialeinstellung. Je nach der Kinetik der Titrationsreaktion müssen verschiedene Wartezeiten berücksichtigt werden.
- Art der Auswertung

Nach der Eingabe dieser Parameter muß das Probenwechselsystem per Hand gestartet werden und der Analysenablauf kann beginnen.

Der Probenwechsler transportiert die Probenmagazine mit den zu untersuchenden Analysen zur Titrationsstelle. Ein Probenmelder teilt dem Rechner die Ankunft des Probenbechers mit.

Es werden jetzt laufend Meßwerte dem Rechner übergeben, in ihm verglichen und solange gewartet bis sich das Potential auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Der Rechner beginnt mit der Reagenzzugabe, indem er der Bürette Dosierimpulse gibt.

Nach dem sechsten Meßwertpaar, das entspricht im Normalfall der Hälfte des vorgewählten Titrationsendpunktes, beginnt die Ausgleichsrechnung, die die nächsten Inkremente bestimmt.

Mit den Meßwerten wird ein Kegelschnittausgleich durchgeführt. Der Kegelschnitt wird extrapoliert und das Reagenzvolumen für den nächsten Meßpunkt ergibt sich aus der nach x aufgelösten Kegelschnittgleichung. Für y wird das letzte gemessene Potential, addiert mit der maximal zulässigen Potentialdifferenz (ergibt sich aus dem Titrationsparameter 'Art der Kurve'), eingesetzt.

In Ausnahmefällen, z. B. im flachen Bereich sehr steiler Kurven, führt die Extrapolation des Kegelschnitts zu keiner sinnvollen Lösung für den nächsten Meßpunkt. Dann muß mit Inkrementen, deren Größe abhängig ist von der Entfernung zum vorgewählten Endpunktvolumen und von der Potentialdifferenz des jeweiligen Meßpunktes zum Potential am Titrationsbeginn, weitertitriert werden (Unterprogramm VOL) bis der Kegelschnitt wieder zu einer Lösung führt.

Der Titrationsendpunkt wird erkannt, wenn die Potentialdifferenz pro Volumeneinheit klein geworden ist gegenüber den vorhergehenden Meßwerten.

Nach Beendigung der Titration erteilt der Rechner dem Probenwechselsystem die Befehle zum Absenken der Probe, zum Spülen der Bürettenspitze und der Meßsonde sowie zum Weitertransport des Probenmagazins. Die Bürette erhält den Befehl zur Neufüllung.

Gleichzeitig beginnt die Ausgleichsrechnung und der exakte Titrationsendpunkt wird ermittelt. Das Ergebnis wird in der gewünschten Art verarbeitet und dokumentiert.

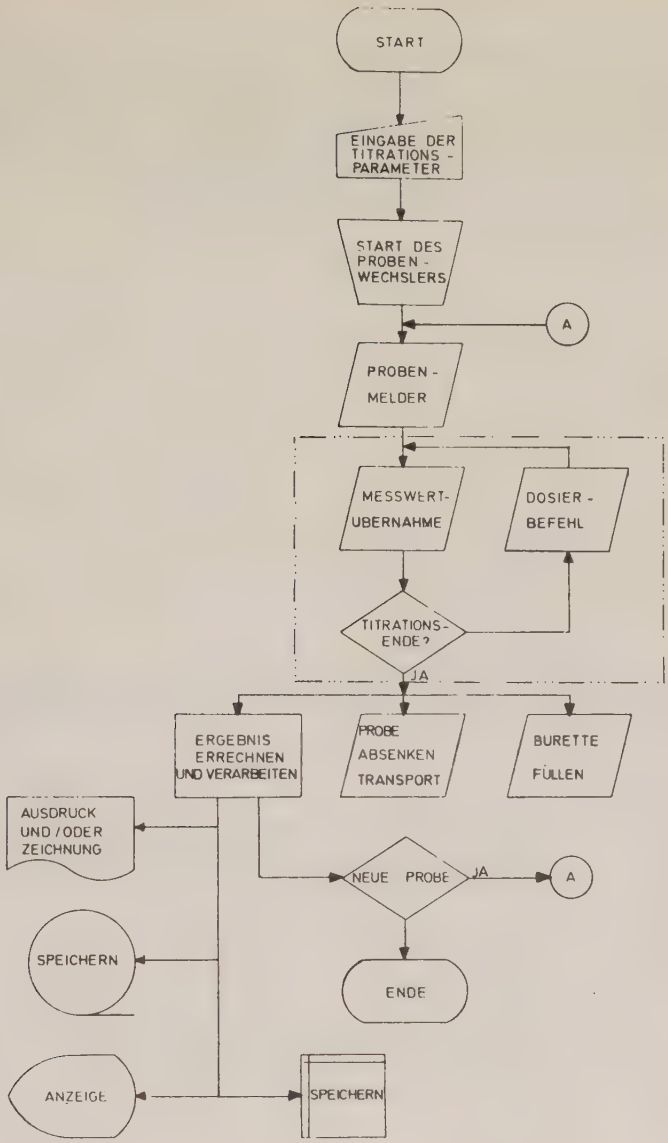


Abb. 7.1:

Datenflußplan zur Steuerung und Auswertung automatisch durchgeführter kolorimetrischer Titrationen. Der Programmablauf in dem markierten Bereich ist in Abb. 7.2 ausführlich dargestellt.

Das Probenwechselsystem ist wieder titrationsbereit nach dem Weitertransport der Proben und der Bürettenfüllung. Die Auswertung der Titrationskurve ist in der Zwischenzeit erfolgt, so daß keine zusätzliche Zeit für die Auswertung und Dokumentation der Analysenergebnisse benötigt wird.

Liste der verwendeten Variablennamen im Flußdiagramm (Abb. 7.2)

DOS	Dosierbefehl des Rechners an die Bürette
DP	Differenz zwischen Potentialmeßwert (I) und Meßwert (I-1).
DV	Volumeninkrement
KEG	Kegelschnitt
KEGAUS	Unterprogramm zum Ausgleich der Meßwerte mittels Kegelschnitt
P	Größte zulässige Potentialdifferenz (ergibt sich aus dem Titrationsparameter)
POT	Meßwertübergabe an den Rechner
PT	Potential

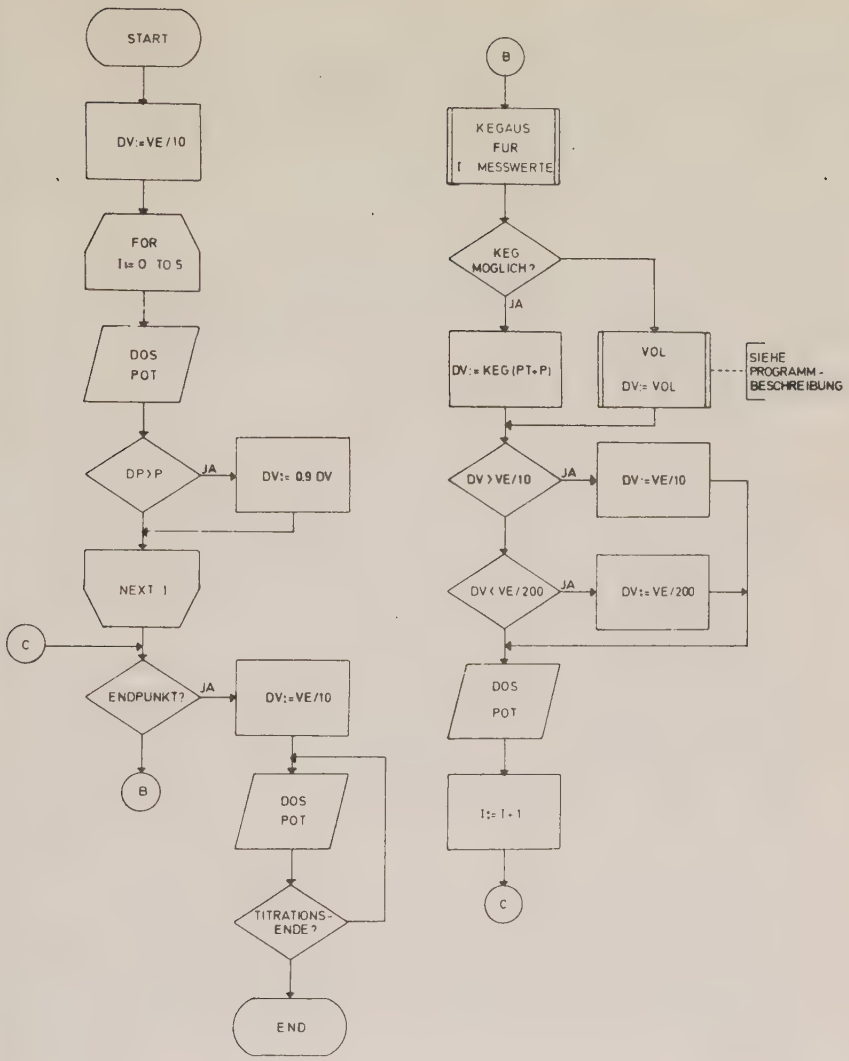


Abb. 7.2:
Flußdiagramm zur Reagenzdosierung (entpricht dem gekennzeichneten Bereich im Diagramm Abb. 7.1)

8 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG KOLORIMETRISCHER TITRATIONEN

8.1 Allgemeines

Die bislang nur an theoretischen, daher idealisierten, Datensätzen durchgeführte Auswertung wird in diesem Kapitel ergänzt um den Ausgleich praktischer Titrationskurven.

Die Auswertung kolorimetrischer Titrationen mit Hilfe des Kegelschnitts soll anhand von acidimetrischen und komplexometrischen Titrationen praktisch demonstriert werden. Redoxtitrationen werden ebenfalls vorgestellt, jedoch sind bei diesen Beispielen selbstindizierende Titrationen ausgewählt worden.

Auf die anderen vorgestellten Auswerteverfahren wird bei diesen praktischen Beispielen verzichtet, da sie bei der Anwendung schlechtere Ergebnisse liefern als der Kegelschnittausgleich und zudem eine meist wesentlich längere Rechenzeit benötigen.

8.2 Geräte

8.2.1 Photometer

Bei dem benutzten Meßgerät handelt es sich um ein Eintauchphotometer (Brinkmann PC 600). Eine Meßsonde, die über eine

Glasfiberoptik mit dem Photometer verbunden ist, taucht direkt in die Meßlösung. Das Licht wird durch einen Teil der Optik in die Lösung geschickt, wo es von einem Spiegel am Ende der Sonde reflektiert wird und durch die Optik wieder zum Meßgerät gelangt.

Das Gerät arbeitet im Bereich des sichtbaren Lichts; die Wellenlängen können durch Filter zwischen 420 nm und 880 nm gewählt werden. Ein Analog-Ausgang (100 mV) gestattet, das Meßsignal weiter zu verarbeiten.

Die Meßsonde hat solche Abmessungen, daß sie in Gerätekombinationen, die üblicherweise bei elektrochemischen Bestimmungen Anwendung finden, statt der Elektroden ins Titriergefäß eingesetzt werden kann.

8.2.2 Registrier- und Dosiergeräte

Das Meßsignal des Photometers wird bei analog registrierten Titrationen mit dem Potentiograph (Metrohm E 536) aufgenommen. Bei digital durchgeführten Titrationen wird das Meßsignal mit einem Digitalvoltmeter (Hewlett-Packard) oder dem Ion-Meter (Metrohm E 600) registriert und an den Hewlett-Packard-Tischrechner 9825 übergeben, der als Prozeßrechner dient.

Die Reagenzdosierung erfolgt mit Motorkolbenbüretten (Dosimat E 535, Metrohm). Zur Mechanisierung des Probentransports zum Titrierstand dient das Probenwechselsystem E 503 (Metrohm) mit Steuereinheit.

Um die Funktionen des Probenwechslers und der Bürette vom Rechner zu steuern, ist im Elektronischen Labor des Instituts für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg eine elektronische Anpassung durch Herrn Dr. J. Hocke entwickelt worden.

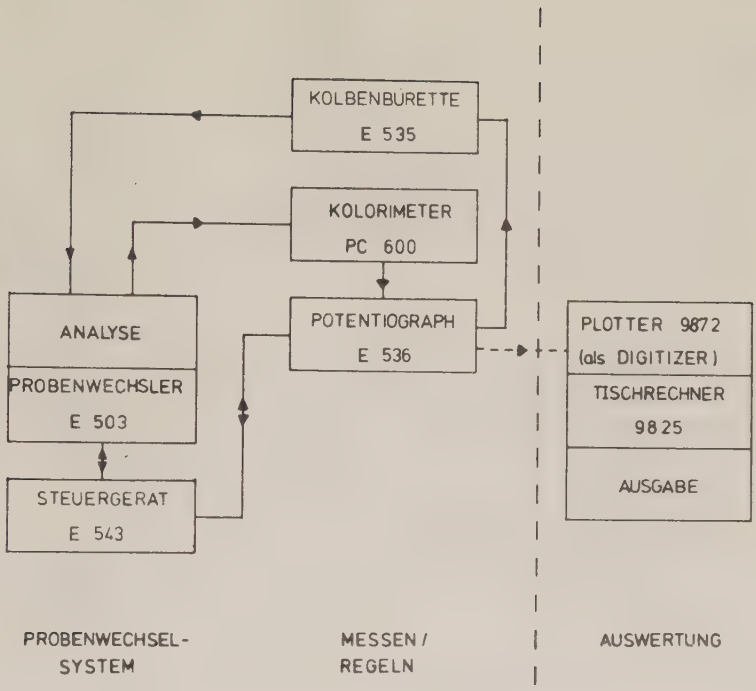


Abb. 8.1:
Blockdiagramm zur Aufnahme und Auswertung analog registrierter kolorimetrischer Titrationen

Die Blockdiagramme (Abb. 8.1, 8.2) geben das Zusammenwirken der verwendeten Geräte wieder. Abb. 8.1 zeigt die Registrierung mit dem Potentiographen. Die erhaltenen Titrationskurven werden mit dem Plotter 9872 (Hewlett-Packard), der sich auch als Digitizer einsetzen läßt, digitalisiert. Hierbei ist es möglich, nach den gleichen Kriterien zu digitalisieren, die auch für die vollautomatische, sich selbst steuernde Titration angewandt werden. Ebenso kann die Kurve nach anderen, dem jeweiligen Zweck angepaßten Kriterien digitalisiert werden.

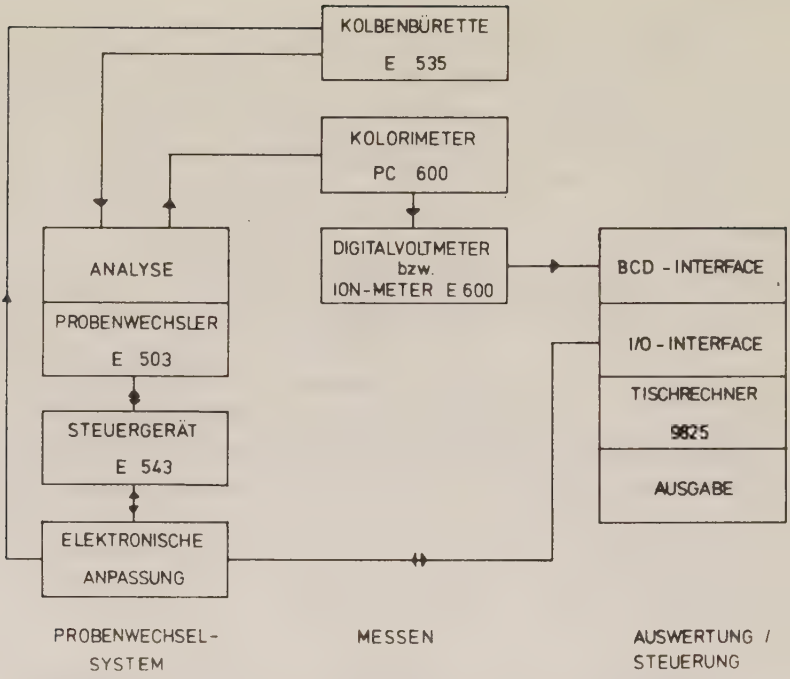


Abb. 8.2:
Blockdiagramm des vollautomatischen rechnergesteuerten Titrationssystems

8.3 Reagenzien

Für die Analysenlösungen und Hilfsreagenzien sind nur Substanzen in p.A.-Qualität verschiedener Hersteller benutzt worden.

Die Maßlösungen sind aus den entsprechenden 'dilut-it'-Ampullen (Baker) unter N_2-Begasung hergestellt worden.

Für sämtliche Lösungen ist ausschließlich zweifach destilliertes Wasser verwendet worden.

8.4 Titrationen

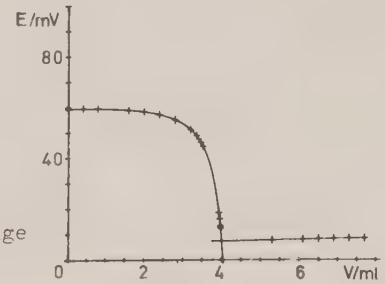
In diesem Abschnitt werden praktische Titrationsbeispiele mit kolorimetrischer Indikation durch das vorgestellte Eintauchphotometer beschrieben. Die Titrationsbedingungen sind bei jedem Beispiel nur kurz umrissen, da das Interesse an diesen Titrationen im Rahmen dieser Arbeit in der Auswertung der praktisch ermittelten Kurven liegt. Wenn nicht anders angegeben,handelt es sich bei den Beispielen um registrierte Titrationen, die anschließend digitalisiert worden sind (Abb. 8.1).

Zur Ermittlung der Analysenwellenlänge wurde mit dem benutzten Photometer jeweils die Transmission der Analysenlösung mit Indikator vor und nach Zugabe eines Überschusses an Titrationsreagenz gemessen. Diese Messungen wurden für alle zum Gerät vorhandenen Filter durchgeführt, um so zur optimalen Meßwellenlänge zu gelangen. Die Analysen wurden bei der Wellenlänge durchgeführt, bei der die beiden Transmissionswerte die größte Differenz aufwiesen.

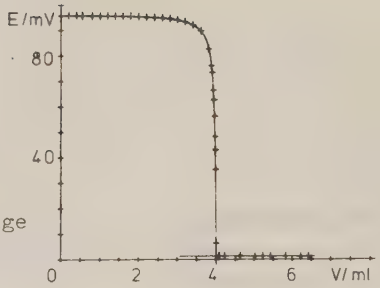
8.4.1 Acidimetrische Titrationen

8.4.1a Mandelsäure

Analyse:	Mandelsäure (pK: 3.85) [64]
Titrans:	0.1 M-NaOH
Indikator:	Methylrot (pK: 5.00) [65]
Wellenlänge:	420 nm
V_E:	4.005 ml
	≙ 100.13 % d. Einwaage

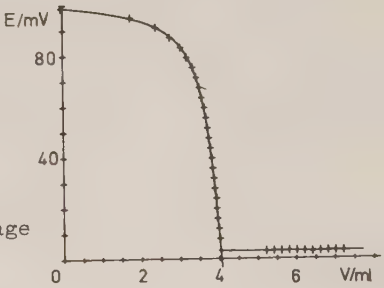


Analyse:	Mandelsäure (pK: 3.85) [64]
Titrans:	0.1 M-NaOH
Indikator:	Bromkresolpurpur (pK: 7.15) [65]
Wellenlänge:	570 nm
V_E:	4.011 ml ≙ 100.28 % d. Einwaage



8.4.1b 4-Nitrophenol

Analyse:	4-Nitrophenol (pK: 7.15) [65]
Titrans:	0.1 M-NaOH
Indikator:	Thymolblau (pK: 9.20) [65]
Wellenlänge:	620 nm
V_E:	4.035 ml ≙ 100.88 % d. Einwaage



8.4.1c Bestimmung der Neutralisationszahl (sauer) in Mineralölen*.

Um zu untersuchen, ob sich Durchführung und Auswertung kolorimetrsicher Titrationsverfahren, die zur visuellen Indikation bestimmt sind, automatisieren lassen, sind die Titrationskurven nach den gleichen Kriterien digitalisiert worden, nach denen auch im vollautomatischen System die Titrations-

---

*Für die Überlassung der Titrationskurven zur Auswertung danke ich der Firma Mobil Oil AG in Deutschland.

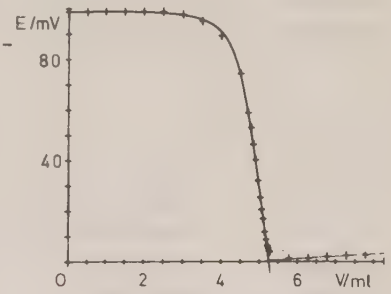
schrittweite bestimmt wird.

Die Bestimmung der Neutralisationszahl (sauer) erfolgt nach DIN 51 558, Teil 1 [66].

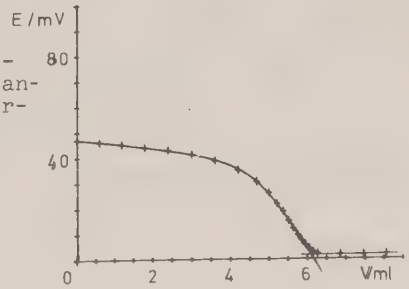
"Die Neutralisationszahl (sauer) im Sinne dieser Norm ist die Laugenmenge, ausgedrückt in mg KOH, die erforderlich ist, um die in 1 g der Probe enthaltenen sauren Bestandteile zu neutralisieren."...

"Zur Bestimmung der Neutralisationszahl (sauer) ... wird die Probe in einem Gemisch von Toluol und Propanol-2 ..., das festgelegte Mengen Wasser enthält, gelöst. Die so erhaltene Einphasenlösung wird bei einer Temperatur von 18 bis 28 °C mit 0.1 N alkoholischer Kalilauge ... bis zum Endpunkt titriert, der durch den Umschlag der hinzugefügten p-Naphtholbenzeinlösung als Indikatorlösung ... angezeigt wird."

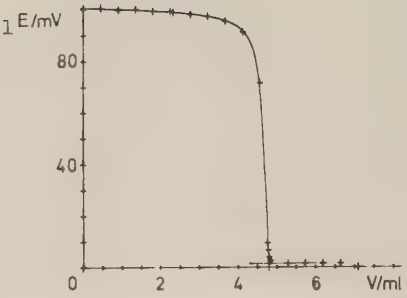
Analyse:	Mehrzwecköl 70 (Metallverarbeitungs- und Werkzeugmaschinenöl)
Titrans:	0.1 M-KOH
Indikator:	p-Naphtholbenzein
Wellenlänge:	620 nm
V_E:	5.250 ml



Analyse:	Solvae 77 (emulgierbarer Kühlschmierstoff für spanabhebende Metallbearbeitung)
Titrans:	0.1 M-KOH
Indikator:	p-Naphtholbenzein
Wellenlänge:	620 nm
V_E:	6.101 ml



Analyse:	Sultran 012 B (Mehrzweckschneidöl für Stähle und NE-Metalle)
Titrans:	0.1 M-KOH
Indikator:	p-Naphtholbenzein
Wellenlänge:	620 nm
V_E:	4.793 ml

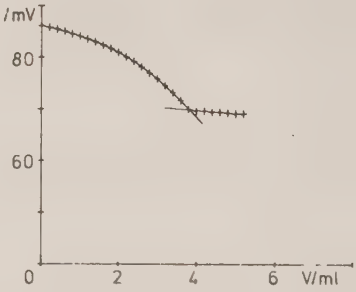


8.4.2 Komplexometrische Titrationen

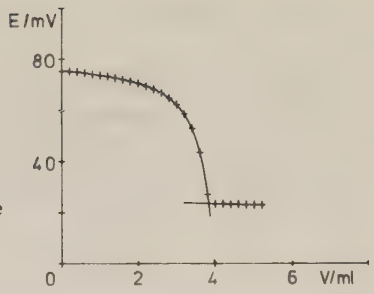
Die komplexometrischen Bestimmungen sind bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt worden. Als Puffer dienten Ammoniumpuffer I (DAB 7) und AcetatPuffer I (DAB 7).

8.4.2a Nickel

Analyse:	Nickelsulfat
Puffer:	Ammoniumpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Chromazurol S
Wellenlänge:	620 nm
V_E:	3.829 ml
	≙ 100.76 % d. Einwaage

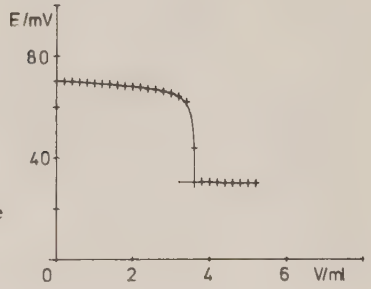


Analyse:	Nickelsulfat
Puffer:	Acetatpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Murexid
Wellenlänge:	450 nm
V_E:	3.831 ml ≙ 100.82 % d. Einwaage

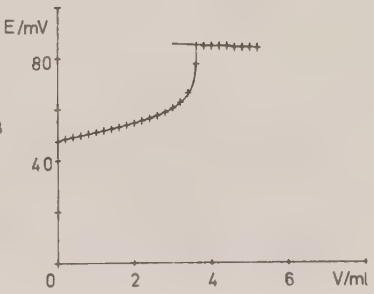


8.4.2b · Calcium

Analyse:	Calciumchlorid
Puffer:	Ammoniumpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Methylthymolblau
Wellenlänge:	650 nm
V_E:	3.611 ml ≙ 100.31 % d. Einwaage

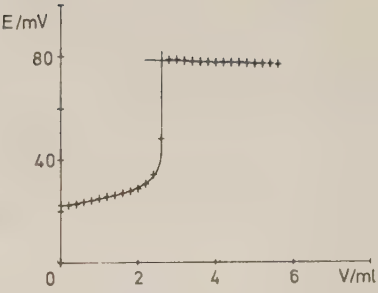


Analyse:	Calciumchlorid
Puffer:	Ammoniumpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Eriochromblauschwarz B
Wellenlänge:	670 nm
V_E:	3.573 ml ≙ 99.25 % d. Einwaage



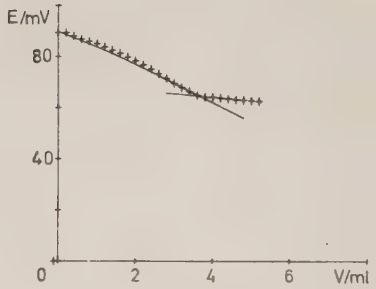
8.4.2c Magnesium

Analyse:	Magnesiumsulfat
Puffer:	Ammoniumpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Eriochromblauschwarz B
Wellenlänge:	650 nm
V_E:	2.213 ml ≙ 100.59 % d. Einwaage



8.4.2d Kupfer

Analyse:	Kupfersulfat
Puffer:	Ammoniumpuffer
Titrans:	0.1 M-EDTA
Indikator:	Eriochromblauschwarz B
Wellenlänge:	545 nm
V_E:	3.664 ml ≙ 101.78 % d. Einwaage



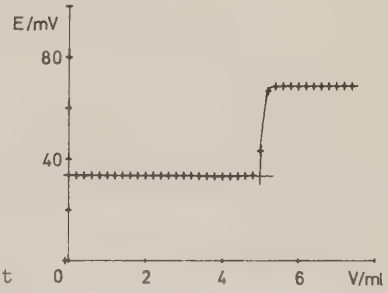
8.4.3 Redox-Titrationen

Bei den Redoxtitrationen sind selbstindizierende Systeme gewählt worden. Es wird die Farbänderung der der Analyse aufgrund der Färbung der Maßlösung bzw. des Auftretens eines farbigen Reaktionsproduktes registriert.

8.4.3.a Ascorbinsäure (iodometrisch)

Ascorbinsäure wird durch Iod quantitativ zu Dehydro-ascorbinsäure oxidiert [67]. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes färbt ein Überschuß an Iodlösung die Analysenlösung. Diese Farbänderung aufgrund der Eigenfarbe der Maßlösung wird registriert.

Analyse:	Ascorbinsäure
Titrans:	0.1 M-Iodlösung
Indikator:	-
Wellenlänge:	420 nm
V_E:	4.929 ml ≙ 98.58 % d. Einwaage



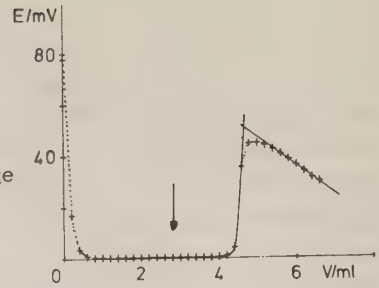
Zur Auswertung wird der zweite Ast der Titrationskurve als Kegelschnitt approximiert.

8.4.3b Phenothiazine (cerimetrisch)

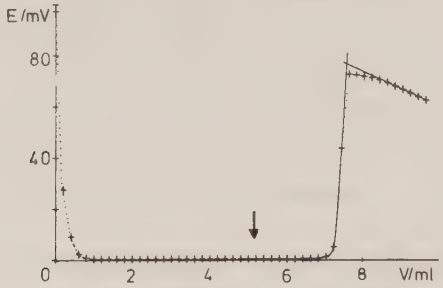
Die Bestimmung erfolgt cerimetrisch nach der Methode von DUSINSKY [68]. Die untersuchten Phenothiazine werden durch Cer(IV)-sulfat quantitativ oxidiert; es entsteht eine rote Substanz, die mit fortschreitender Oxidation in eine Leukoform übergeht [69].

Die Titrationen sind nicht über den gesamten Kurvenbereich ausgewertet worden; der Auswertungsbeginn ist jeweils durch einen Pfeil markiert. Die punktierte Linie verbindet die einzelnen Meßpunkte, um den Verlauf der Titrationskurve deutlich zu machen.

Analyse:	Promethazin
Titrans:	0.01 M-Cer(IV)-sulfat
Indikator:	-
Wellenlänge:	520 nm
V_E:	4.671 ml ≙ 100.54 % d. Einwaage



Analyse:	Chlorpromazin
Titrans:	0.01 M-Cer(IV)-sulfat
Indikator:	-
Wellenlänge:	520 nm
V_E:	7.535 ml ≙ 101.33 % d. Einwaage



8.5 Automatische rechnergesteuerte Titrationen

An einigen Beispielen wird die Anwendung des in Kap. 7 beschriebenen Steuerprogramms gezeigt. Zu jeder Meßreihe ist jeweils eine Titrationskurve aus dieser Reihe abgebildet.

Der theoretische Endpunkt, der in den einzelnen Tabellen jeweils angegeben ist, bezieht sich auf die Einwaage an Analysensubstanz.

8.5.1 Titration von Mandelsäure

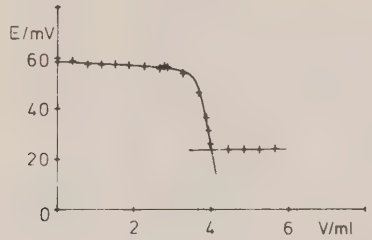
Reagenzien
- 0.1 M-NaOH
- Mandelsäure (Einwaage: 3.050 g / 1000 ml)
- 0.001 M-Methylrot-Lösung

Durchführung:

Vorlage:
- 20.00 ml Mandelsäure-Lösung
- 1.0 ml Methylrot-Indikator-Lösung
- 30.0 ml Wasser

Titrans: 0.1 M-NaOH

Meßwellenlänge 420 nm

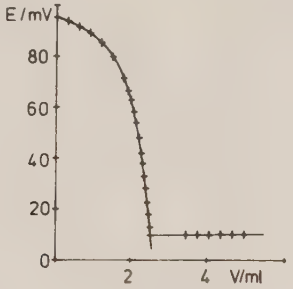


Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
Mandelsäure	4.016	0.17
	4.018	0.22
Methylrot	4.028	0.47
	4.006	- 0.07
420 nm	4.078	1.72
	3.987	- 0.55
	4.015	0.17
	4.097	2.20
	4.001	- 0.20
	4.023	0.35
Mittelwert	4.027	
Standardabw.	0.0343	
$V_{E,theor.}$/ml	4.009	

8.5.2 Titration von 4-Nitrophenol

Reagenzien: 0.1 M-NaOH
4-Nitrophenol (Einwaage: 1.750 g / 1000 ml)
0.001 M-m-Kresolpurpur-Lösung

Durchführung:
Vorlage: 20.00 ml 4-Nitrophenol-Lösung
1.0 ml m-Kresolpurpur-Lösung
30.0 ml Wasser
Titrans: 0.1 M-NaOH
Meßwellenlänge 570 nm



Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
4-Nitrophenol	2.532	0.64
	2.555	1.55
m-Kresolpurpur	2.528	0.48
	2.546	1.19
570 nm	2.541	0.99
	2.555	1.55
	2.549	1.31
	2.551	1.39
	2.554	1.51
	2.520	0.16
	2.536	0.79
	2.555	1.55
	2.561	1.79
Mittelwert	2.545	
Standardabw.	0.0125	
$V_{E,theor.}$/ml	2.516	

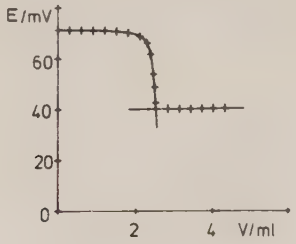
Reagenzien: 0.1 M-NaOH
4-Nitrophenol (Einwaage: 1.750 g / 1000 ml)
0.001 M-Thymolblau-Lösung

Durchführung:

Vorlage: 20.00 ml 4-Nitrophenol-Lösung
1.0 ml Thymolblau-Lösung
30.0 ml Wasser

Titrans: 0.1 M-NaOH

Meßwellenlänge 620 nm

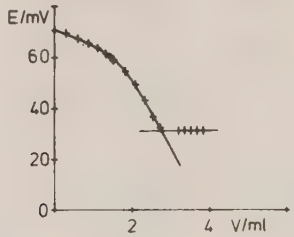


Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
4-Nitrophenol	2.526	0.40
	2.525	0.36
Thymolblau	2.528	0.48
	2.525	0.36
620 nm	2.522	0.24
	2.525	0.36
	2.529	0.52
	2.528	0.48
	2.526	0.40
	2.549	1.31
	2.529	0.52
	2.532	0.64
	2.525	0.36
	2.508	- 0.32
	2.527	0.44
Mittelwert	2.527	
Standardabw.	0.0081	
$V_{E,theor.}$/ml	2.516	

8.5.3 Titration von 3-Nitrophenol

Reagenzien: 0.1 M-NaOH
3-Nitrophenol (Einwaage: 1.900 g / 1000 ml)
0.001 M-Thymolblau-Lösung

Durchführung:
Vorlage: 20.00 ml 3-Nitrophenol-Lösung
1.0 ml Thymolblau-Lösung
30.0 ml Wasser
Titrans: 0. 1 M-NaOH
Meßwellenlänge 620 nm



Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
3-Nitrophenol	2.737	- 0.11
	2.756	0.58
Thymolblau	2.733	- 0.26
	2.721	- 0.70
620 nm	2.747	0.26
	2.713	- 0.99
	2.760	0.73
	2.765	0.91
	2.749	0.33
	2.751	0.40
	2.775	1.28
	2.714	- 0.95
Mittelwert	2.743	
Standardabw.	0.0198	
$V_{E,theor.}$	2.740	

8.5.4 Titration von Calciumchlorid

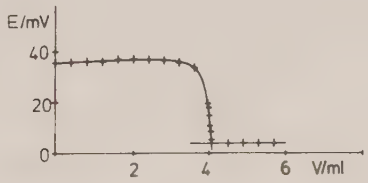
Reagenzien: 0.1 M-EDTA
Calciumchlorid·2 H_2O (Einwaage: 3.000 g/l)
Eriochromblau SE (Verreibung 1:100 mit NaCl)
Ammoniumpufferlösung I (DAB 7)

Durchführung:

Vorlage: 20.00 ml Calciumchloridlösung
0.10 g Eriochromblau SE Verreibung
5.0 ml Ammoniumpufferlösung
25.0 ml Wasser

Titrans: 0.1 M-EDTA

Meßwellenlänge 650 nm



Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
$CaCl_2$·2 H_2O	4.067	- 0.34
	4.117	0.88
Eriochromblau SE	4.083	0.05
	4.060	- 0.52
650 nm	4.049	- 0.78
	4.122	1.00
	4.099	0.44
	4.101	0.49
	4.116	0.86
	4.059	- 0.54
	4.077	- 0.10
	4.092	0.27
Mittelwert	4.087	
Standardabw.	0.0249	
$V_{E,theor.}$/ml	4.081	

8.5.5 Titration von Zinksulfat

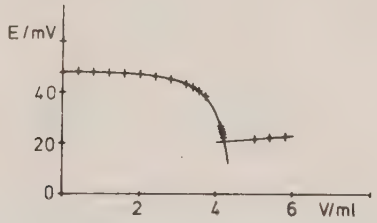
Reagenzien: 0.1 M-EDTA
Zinksulfat·7 H_2O (Einwaage: 6.000 g / 1000 ml)
Eriochromblau SE (Verreibung 1:100 mit NaCl)
Ammoniumpufferlösung I (DAB 7)

Durchführung:

Vorlage: 20.00 ml Zinksulfatlösung
0.10 g Eriochromblau SE Verreibung
5.0 ml Ammoniumpufferlösung
25.0 ml Wasser

Titrans: 0.1 M-EDTA

Meßwellenlänge 650 nm



Analyse	Ergebnis V_E/ml	Abw. [%]
$ZnSO_4$·7 H_2O	4.194	0.50
	4.226	1.27
Eriochromblau SE	4.198	0.60
	4.211	0.91
650 nm	4.191	0.43
	4.213	0.96
	4.187	0.34
	4.227	1.29
	4.187	0.34
Mittelwert	4.204	
Standardabw.	0.0159	
$V_{E,theor.}$/ml	4.173	

8.6 Ergebnis

Die in diesem Kapitel demonstrierten unterschiedlichen Titrationskurven, mit den verschiedensten Formen, zeigen die universelle Anwendungsmöglichkeit des Kegelschnitts zur Auswertung und zur Automatisierung kolorimetrischer Titrationen.

Die Meßreihen mit dem vollautomatischen Titrationssystem zeigen für die Routinetitrationen gute Ergebnisse.

9 DISKUSSION

Verschiedene Funktionen werden im Rahmen dieser Arbeit zur Approximation kolorimetrischer Titrationskurven angegeben. Während die untersuchten einfachen Exponentialfunktionen sich nicht zur Auswertung kolorimetrischer Titrationen eignen, können mit erweiterten Exponentialfunktionen, die sich im Krümmungsverhalten besser allen gegebenen Meßwerten anpassen, gute Auswertungsergebnisse erzielt werden. Wegen der häufig relativ langen Rechenzeit kann das Modell aber dennoch nicht für Routineuntersuchungen - besonders im online-Betrieb - empfohlen werden.

Untersuchungen an rationalen Funktionen zeigen für flachere Titrationskurven gute Anpassungsergebnisse. Diese Funktionen sind jedoch für steilere Kurven nur noch eingeschränkt zu verwenden. Für einen wirklich universellen Einsatz bei allen kolorimetrischen Titrationen eignen sie sich aber auch deshalb nicht, da es Funktionen unterschiedlichsten Grades sind, die für die jeweilige Titrationskurve die beste Anpassung liefern.

Erst die Versuche, Kegelschnitte zur Approximation kolorimetrischer Titrationskurven zu verwenden, bringen die gewünschten Resultate:

- Universelle Einsatzmöglichkeiten
- Problemlose Handhabung
- Kurze Rechenzeit
- Genaue Ergebnisse

Mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung sind die Bedingungen zur Anwendung des Verfahrens optimiert worden.

Zahlreiche Beispiele belegen das weite Anwendungsspektrum dieses rechnerischen Auswerteverfahrens .

Basierend auf dem Ansatz zur Auswertung der Titrationen wird ein Rechenprogramm zur vollautomatischen Steuerung und Auswertung kolorimetrischer Routineanalysen vorgestellt. Mit Hilfe dieses Programms ist ein mechanisiertes Titrationssystem weiterentwickelt worden zu einem vollautomatischen kolorimetrischen Titriersystem.

LITERATURVERZEICHNIS

1. E. RANCKE-MADSEN, in E. BISHOP, Indicators, p. 2, Pergamon Press, Oxford 1972

2. I. GYENES, Titrationen in nichtwässrigen Medien, S. 358, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1970

3. R. F. GODDU, D. N. HUME, Anal. Chem. 22, 1314 (1950)

4. R. F. GODDU, D. N. HUME, Anal. Chem. 26, 1679 (1954)

5. R. F. GODDU, D. N. HUME, Anal. Chem. 26, 1740 (1954)

6. J. MIKA, Z. anal. Chem. 128, 159 (1948)

7. M. L. NICHOLS, B. H. KINDT, Anal. Chem. 22, 785 (1950)

8. C. REHM, T. HIGUCHI, Anal. Chem. 29, 367 (1957)

9. C. REHM, J. I. BODIN, K. A. CONNORS, T. HIGUCHI, Anal. Chem. 31, 483 (1959)

10. T. HIGUCHI, C. REHM, C. BARNSTEIN, Anal. Chem. 28, 1506 (1956)

11. K. A. CONNORS, T. HIGUCHI, Anal. Chem. 32, 93 (1960)

12. T. HIGUCHI, C. BARNSTEIN, H. GHASSEMI, W. E. PEREZ, Anal. Chem. 34, 400 (1962)

13. J. B. HEADRIDGE, Photometric Titrations, Pergamon Press, Oxford 1961

14. I. GYENES, a. a. O., Kap. 19

15. G. SCHWARZENBACH, H. FLASCHKA, Die komplexometrische Titration, Kap. G, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1970

16. M. R. F. ASHWORTH Titrimetric Organic Analysis, Part I, p. 21f, Interscience Publishers, London 1964

17. G. KORTÜM, Kolorimetrie, Photometrie, Spektrometrie, Kap. I, 5, Springer Verlag, Berlin 1962

18. H. FLASCHKA, Talanta, 8, 381 (1961)

19. E. GRUNWALD, Anal. Chem. 28, 1112 (1956)

20. D. ROSENTHAL, G. L. JONES, R. MEGARGLE, Anal. Chim. Acta 53, 141 (1971)

21. A. JOHANSSON, Anal. Chim. Acta 61, 285 (1972)

22. E. STILL, A. RINGBOM, Anal. Chim. Acta 33, 50 (1965)

23. H. SATO, K. MOMOKI, Anal. Chem. 43, 938 (1971)

24. H. SATO, K. MOMOKI, Anal. Chem. 42, 1477 (1970)

25. M. MELOUN, J. CERMAK, Talanta, 23, 15 (1976)

26. G. KRAFT, J. FISCHER, Indikation von Titrationen, Kap. 1.2.2, Walter de Gruyter, Berlin 1972

27. N. MAREK, J. STUR, Hung. Sci. Instrum. 27, 1 (1973)

28. M. NISHIMURA, S. NORIKI, Anal. Chim. Acta 65, 357 (1973)

29. D. DYRSSEN, D. JAGNER, F. WENGELIN, Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures, Chap. 8, Almqvist & Wiksell, Stockholm 1968

30. E. R. GROENEVELD, G. den BOEF, Analyst 94, 860, 1969

31. I. GYENES, a. a. O, Kap. 12

32. C. P. CHRISTIANSEN, Dissertation, Marburg 1974

33. E. BANYAI in E. BISHOP, a.a.O, Chap. 3

34. T. R. GRIFFITHS, P. J. POTTS, Anal. Chim. Acta 71, 1 (1974)

35. A. RINGBOM, in E. BISHOP, a.a.O, p. 210

36. S. EBEL, W. PARZEFALL, Experimentelle Einführung in die Potentiometrie, Kap. 3.2, Verlag Chemie, Weinheim 1975

37. W. PARZEFALL, Dissertation, Marburg 1975

38. H. SPÄTH, Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle, S. 111, R. Oldenbourg Verlag, München 1973

39. A. BJÖRCK, G. DAHLQUIST, Numerische Methoden, Kap. 6.3, R. Oldenbourg Verlag, München 1972

40. E. GLASER, Dissertation, Marburg 1977

41. U. HOFFMANN, H. HOFMANN, Einführung in die Optimierung, Kap. 4.1, Verlag Chemie, Weinheim 1971

42. A. BJÖRCK, G. DAHLQUIST, a.a.O, S. 304

43. D. DIETRICH, K. STAHL, Matrizen und Determinanten, Kap. 15, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1973

44. A. BJÖRCK, G. DAHLQUIST, a.a.O, S. 162

45. F. LANGENBUCHER, J. Pharm. Pharmacol. 24, 979 (1972)

46. M. BEHR, J. DIETRICH, P. J. MEHTA, D. REHER, H. SUCKER, Pharm. Ind. 35, 210 (1973)

47. F. LANGENBUCHER, Pharm. Ind. 38, 472 (1976)

48. U. HOFFMANN, H. HOFMANN, a.a.O, Kap. 4

49. R. FLETCHER, C. M. REEVES, Computer J. 7, 149 (1964)

50. U. HOFFMANN, H. HOFMANN, a.a.O, S. 139

51. R. LUDWIG, Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Kap. 5.1, Vieweg, Braunschweig 1969

52. P. SURMANN, Diplomarbeit, Marburg 1974

53. S. BREMECKER, Dissertation, Marburg 1977

54. E. C. HOHMANN, F. J. LOCKHART, Chem. Tech. 2, 614 (1972)

55. H. G. ZACHMANN, Mathematik für Chemiker, 2. Aufl., S. 103, Verlag Chemie, Weinheim 1974

56. W. GELLERT, H. KÜSTNER, M. HELLWICH, H. KÄSTNER, Mathematik, S. 386, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt 1972

57. A. A. CLIFFORD, Multivariate Error Analysis, Chap. 5, Applied Science Publishers, London 1973

58. R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Kap. IV.20, Springer Verlag, Berlin 1965

59. H. MALISSA, Pure Appl. Chem. 13, 523 (1966)

60. D. G. PORTER, R. SAWYER in F. KORTE, Methodicum Chimicum, Bd. 1, Teil 2, Kap. 14.3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973

61. S. EBEL, A. SEURING, Angew. Chem. 89, 129 (1977)

62. G. SVEHLA, Automatic Potentiometric Titrations, Pergamon Press, Oxford 1978

63. D. JAGNER, Microchem. J. 19, 406 (1974)

64. Handbook of Chemistry and Physics, 57. Ed., CRC Press, Cleveland 1976

65. E. BISHOP, Indicators, Pergamon Press, Oxford 1972

66. DIN 51 558, Bestimmung der Neutralisationszahl, Deutscher Normenausschuß, Berlin 1975

67. H. BÖHME, K. HARTKE, Europäisches Arzneibuch, Bd. 1 und 2, Kommentar, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976

68. G. DUSINSKY, Pharmazie 13, 478 (1958)

69. I. BAYER, P. MAJLAT, Arzn. Standard. 3, 1 (1962)

70. DIN 66 001, Sinnbilder für Datenfluß- und Programmablaufpläne, Deutscher Normenausschuß, Berlin 1977

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

A	Absorption
a...	Aktivität eines Teilchens
c...	Konzentration eines Teilchens [mol/l]
c_R	Reagenzkonzentration
dV	Volumeninkrement
ϵ	Absorptionskoeffizient
$f_{\pm}$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
f_a	Partielle Ableitung der Funktion f(x) nach dem Parameter a
f'(a)	s.o.
$\frac{\delta f}{\delta a}$	s.o.
I	Intensität des Lichts
I_o	Intensität des eingestrahlten Lichts
In	Indikatorbase
InH	Indikatorsäure
K_a	Aciditätskonstante
K_{In}	Aciditätskonstante des Insikators
log	dekadischer Logarithmus
ln	natürlicher Logarithmus
o.B.d.A	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
pK	- log ($K_{...}$)
V	Volumen
V_A	Anfangsvolumen
V_E	Volumen am Titrationsendpunkt
V_R	Reagenzvolumen

Die folgenden Symbole entsprechen der Norm DIN 66 001 [70]

Allgemeine Operationen

Verzweigungsstelle (der positive Ausgang ist mit 'JA' gekennzeichnet)

Unterprogramm

Eingreifen per Hand

Beginn einer Schleife (Das gleiche Symbol um 180° gedreht,gibt das Schleifenende an)

Ein- und Ausgabe

Eingabe per Hand

Start, Ende

Übergang zu anderen Programmteilen

Display

Drucker- oder Plotterausgabe

Magnetband

Kernspeicher

LEBENSLAUF

04.07.1947	Geboren in Kiel als 2. Kind des Apothekers Hans Dietrich Bethge und seiner Ehefrau Käthe-Luise, geb. Klee
April 1954-58	Besuch der Grundschule in Bremen
1958-66	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges des Gymnasium am Barkhof in Bremen
November 1966	Reifeprüfung
Dez. 1966-Sept.68	Praktikant in der Schwan-Apotheke, Bremen
September 1968	Vorexamen
Okt. 1968-Dez. 69	Tätigkeit als Vorexaminierter in der Bismarck-Apotheke, Bremen und der Waldeck'schen Apotheke, Brinkum, Kreis Grafschaft Hoya
Jan. 1970-Febr.70	Wehrdienst
März 1970-Mai 71	Zivildienst in der Jugendpsychiatrischen Klinik des Wichernstifts, Delmenhorst
April 1971-74	Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität, Marburg
April 1974	Pharmazeutisches Staatsexamen
07.05.1974	Vermählung mit Bärbel Krafft-Lortzing
Sommersem. 1974	Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
Juni 1974-Dez.74	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität, Marburg
seit Okt. 1974	Arbeit an einer Dissertation unter Leitung von Prof.Dr.S.Ebel
Jan.1975-Dez.76	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof.Dr.S.Ebel

01.09.1975	Geburt unseres Sohnes Philipp
Jan.1977-Apr.77	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität, Marburg
seit Mai 1977	Wissenschaftlicher Angestellter an der Philipps-Universität, Marburg
10.09.1977	Geburt unseres Sohnes Benjamin

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren:
Babel, Berndt, Böhme, Büsing, Dimroth, Ebel, Eger, Fischer, Haake, Hartke, Hölzl, Kating, Koransky, Krieglstein, List, Nultsch, Otto, Richter, Schmitz, Schönbohm, Seitz, Wichtl.